

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung
in der Quantenchemie.

Entwicklung von Algorithmen zur Konstruktion
symmetrieadaptierter Mehrelektronenbasisfunktionen
und zur Berechnung von Matrixelementen

Elisabeth Weber

Diss.
München
1986

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung
in der Quantenchemie.

Entwicklung von Algorithmen zur Konstruktion
symmetricadaptierter Mehrelektronenbasisfunktionen
und zur Berechnung von Matrixelementen.

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig – Maximilians – Universität München

vorgelegt

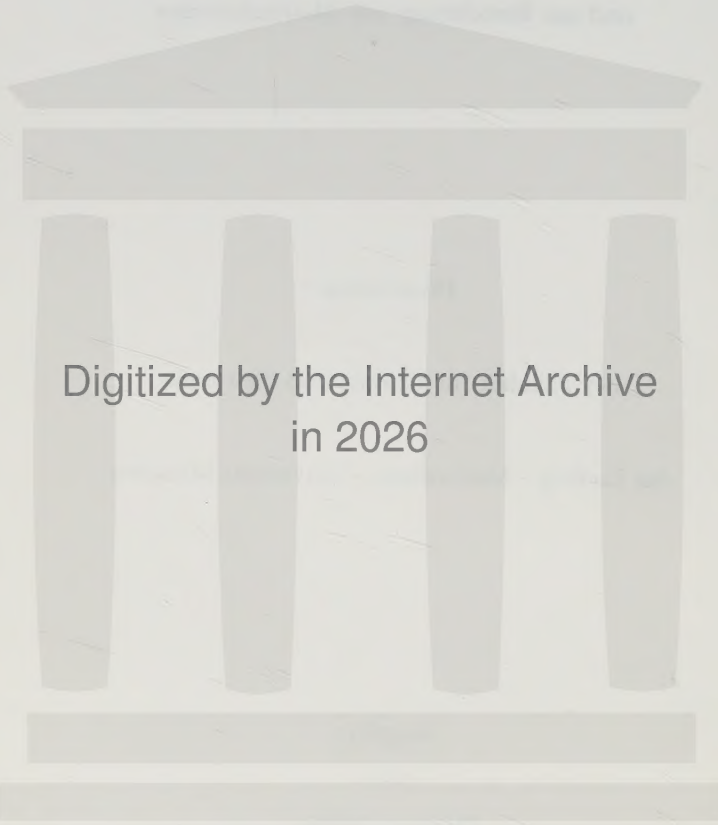
von

Elisabeth Weber

aus

München

1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Berichterstatter : Prof. Dr. G.Binsch
2. Berichterstatter : Dr. habil. G.Doyen

Tag der mündlichen Prüfung : 4. März 1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1981 bis Mai 1985 am Institut für Organische Chemie der Ludwig - Maximilians - Universität München auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Gerhard Binsch

durchgeführt, dem ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen danke.

Des weiteren möchte ich mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die durch ihr Zuhören, Mitdenken und Ermutigen dazu beigetragen haben, daß diese Arbeit zu einem Abschluß gebracht werden konnte.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt Eva Wille, mit der ich fast drei Jahre ein Labor geteilt habe, für ihre große Anteilnahme an mir und meiner Arbeit, sowie Sigi und meinen Eltern für ihre stete Unterstützung.

1	Einführung	1
1.1	Die Methode der Konfigurationswechselwirkung	1
1.1.1	<i>Grundsätzliche Definitionen</i>	1
1.1.2	<i>Das Ausblocken der Hamiltonmatrix</i>	6
1.1.3	<i>Unvollständige Expansion der Zustandsfunktion</i>	10
1.1.4	<i>Techniken der CI – Rechnung</i>	13
1.2	Grundlegendes Konzept von SNOSCI	18
2	Aufgabenstellung	24
2.1	Berechnung von Matrixelementen über spinadaptierte Mehr – elektronenfunktionen	24
2.2	Erweiterung des Algorithmus von SNOSCI auf Punktgrup – pen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen	25
3	Die programmiertechnische Lösung ausgewählter Teilpro – bleme in SNOSCI	27
3.1	Die Darstellung von Spinproduktfunktionen und Slaterdeter – minanten	27
3.2	Konstruktion von Eigenfunktionen des S^2 – Operators	29
3.3	Charakterisierung der Konfigurationen	30
3.4	Der alte Algorithmus zur Berechnung von CSFs	35
3.5	Organisation der Selektion	40
3.6	Die Berechnung von Hamiltonmatrixelementen zwischen CSFs	41
3.6.1	<i>Zur Selektion und Störungsrechnung</i>	41
3.6.2	<i>Die volle CI – Matrix</i>	42
4	Für Testzwecke verwendete Systeme	43
5	Die Theorie der 'turn – over rule'	49

6	Das Implementieren der 'turn – over rule'	57
6.1	Das neue Konzept zur Berechnung von Spineigenfunktionen	57
6.2	Das Ermitteln der CSFs für nicht – abelsche Gruppen	59
6.3	Das Berechnen von Hamiltonmatrizelementen im Fall abelscher Gruppen	64
6.4	Die Bestimmung von Hamiltonmatrizelementen im Fall nicht – abelscher Gruppen	68
6.4.1	<i>Die Idee und die zu ihrer Verwirklichung erforderlichen Informationen</i>	68
6.4.2	<i>Das Generieren der benötigten Informationen</i>	71
6.4.3	<i>Matrizelemente zwischen CSFs der gleichen Konfiguration</i>	75
6.4.4	<i>Matrizelemente zwischen CSFs verschiedener Konfigura – tionen</i>	78
6.5	Beobachtete Auswirkungen auf die Rechenzeit	80
7	Konzept einer Version von SNOSCI für Punktgruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen	89
7.1	Berechnung und Speicherung der 4 – Indexintegrale über komplexe MOs	89
7.2	Bestimmung der komplexen CSFs für nicht – abelsche Gruppen	93
8	Zusammenfassung	97
9	Literatur	101

Häufig verwendete Symbole und Abkürzungen

AO	Atomorbital
MO	Molekülorbital
ANO	aus einer Störungsrechnung resultierendes genähertes natürliches Orbital
NO	natürliches Orbital
CSF	Konfigurationszustandsfunktion (Configuration State Function)
HF	Hartree – Fock – Methode zur Ermittlung molekularer Einelektronenfunktionen
RHF	HF nach dem Roothaan – Formalismus
CI	Konfigurationswechselwirkung
VSCI	Valenzschalen – CI, d.h. nur Valenzorbitale und – elektronen werden berücksichtigt
MRCI	Multireferenz – CI, d.h. mehrere Konfigurationen werden als Ausgangspunkt der Generierung einfach und doppelt angeregter Konfigurationen benutzt
$\mathbf{R}$	Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators $\mathbf{R}$
$\mathbf{H}$	Matrix des Hamiltonoperators $\mathbf{H}$
ψ	Wellenfunktion aus der Variationsrechnung
Φ	CSF
ψ	Eigenfunktion des $\mathbf{S}^2$ – Operators (Multiplettfunktion)
Δ	antisymmetrisierte Eigenfunktion des $\mathbf{S}_z$ – Operators (Slaterdeterminante)
ϕ	Raumorbital (MO,ANO,NO)
λ	Spinorbital
χ	Basisfunktion (AO)

A : Expansionskoeffizienten der CSFs in die Multipllettbasis gemäß

$$\Phi_a = \sum_i A_{ia} \psi_i$$

c : Expansionskoeffizienten der Raumorbitale gemäß

$$\phi_i = \sum_v c_{vi} \chi_v$$

C : Expansionskoeffizienten der CSFs in die Determinantenbasis gemäß

$$\Phi_a = \sum_k C_{ka} \Delta_k$$

Außer den oben angeführten Abkürzungen werden in dieser Arbeit noch einige weitere benutzt, die eine Kombination von Großbuchstaben (+ z.T. Zahlen) sind. Dabei handelt es sich um Variablen- und Unterprogrammnamen, die in SNOSCI verwendet werden.

1 Einführung

1.1 Die Methode der Konfigurationswechselwirkung

Obwohl schon sehr bald nach der ersten Formulierung der nicht-relativistischen Quantenmechanik durch Heisenberg¹⁾ und Schrödinger²⁾ die Überlagerung von Konfigurationen (Configuration Interaction: CI) erstmals von Hylleraas³⁾ eingesetzt wurde, um das Resultat einer genäherten Lösung der Schrödingergleichung für das Heliumatom zu verbessern, konnte dieses Verfahren seinen Siegeszug erst antreten, als leistungsfähige Rechner zur Verfügung standen. Der Grund dafür ist in der immensen Datenmenge zu sehen, die bereits für unter chemischen Gesichtspunkten kleine Systeme gehandhabt und berechnet werden muß. Die Verbesserung des Resultates einer (effektiven) Ein-elektronennäherung durch eine CI-Rechnung erklärt sich vor allem durch die weitergehende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation.

1.1.1 Grundsätzliche Definitionen

Jede CI-Rechnung setzt die Existenz eines geeigneten Satzes von Mehrelektronenbasisfunktionen voraus, die ihrerseits aus Einelektronenfunktionen aufgebaut werden. Für die letzteren werden nahezu ausschließlich orthonormierte Funktionen (Molekülorbitale) verwendet, die beispielsweise nach dem von Roothaan⁴⁾ vorgeschlagenen modifizierten Hartree-Fock-Formalismus⁵⁾ (RHF) als Linearkombinationen von Atomorbitalen gemäß Gl.1 erhalten werden

$$\phi_i = \sum_{\nu} c_{\nu i} \chi_{\nu} \quad (1),$$

indem in einem iterativen Verfahren diejenigen Expansionskoeffizienten $c_{\nu i}$ ermittelt werden, die die allgemeine Eigenwertgleichung

$$H C = S C E \text{ diag} \quad (2)$$

erfüllen. In H stehen die Matrixelemente des Fock - Operators über Atomorbitale, in deren Berechnung sich ab initio und semiempirische Verfahren unterscheiden. Erstere machen keine Annahmen hinsichtlich der Werte gewisser Integrale, während zweitere bestimmte Integrale vernachlässigen, andere experimentell zugänglichen Werten gleichsetzen und wiederum andere als adjustierbare Parameter behandeln, um experimentelle Moleküldaten möglichst gut reproduzieren zu können.

Zur Darstellung der atomaren Basisfunktionen haben sich zwei Orbitaltypen weitgehend durchgesetzt, für semiempirische Ansätze die Orbitale vom Slatertyp (STOs)

$$\chi = N r^{n-1} e^{-ar} S_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3)$$

mit n, l, m = Quantenzahlen; N = radialer Normierungsfaktor;
 $S_{l,m}(\theta, \phi)$ = normierte spherical harmonics; a = Orbitalexponent

und für ab initio Rechnungen die cartesischen Gaußorbitale (GTOs)⁶⁾

$$G(l, m, n) = x^l y^m z^n e^{-ar^2} \quad (4),$$

da sie eine einfache Berechnung der 2 - Elektronen - 4 - Indexintegrale

$$\langle \chi_i(1) \chi_j(2) | r_{12}^{-1} | \chi_k(1) \chi_l(2) \rangle \quad (5)$$

auch dann erlauben, wenn die 4 Basisfunktionen an 4 verschiedenen

Zentren im Molekül lokalisiert sind. Diese Integrale sind über STOs nur noch mit sehr großem Zeitaufwand berechenbar⁷⁾ und fehlen daher in semiempirischen Ansätzen.

Jeder erlaubte stationäre Zustand ψ eines molekularen Systems weist notwendigerweise ein definiertes Symmetrieverhalten hinsichtlich Spin und Raumsymmetrie auf, d.h. er ist charakterisiert durch seine Multiplizität und durch eine der möglichen irreduziblen Repräsentationen der betreffenden molekularen Punktgruppe. Zu seiner Beschreibung im Rahmen einer CI-Expansion werden nur Mehrelektronenbasisfunktionen benötigt, die bereits das korrekte Transformationsverhalten zeigen, was die CI-Expansion von vornherein verkürzt und zu einer Ausblockung der Hamiltonmatrix führt. Man nennt derart symmetrieadaptierte Mehrelektronenbasisfunktionen Φ Konfigurationszustandsfunktionen (Configuration State Functions: CSFs). Ihre Konstruktion erfolgt über mehrere Stufen.

Ausgangspunkt sind die molekularen Eielektronenraumfunktionen (MOs), die bei Lösung eines Eigenwertproblems vom Typ der Gl.2 automatisch in symmetrieadaptierter Form anfallen. Nichtentartete MOs transformieren dabei als eindimensionale irreduzible Repräsentationen der vollen Punktgruppe, während zweifach oder dreifach entartete MOs (höhere Entartungsgrade können bei Ausschluß der Iko-saedergruppe nicht auftreten) gemeinsam als zweidimensionale bzw. dreidimensionale irreduzible Repräsentationen der vollen Punktgruppe transformieren und daher zu Sätzen von MOs zusammengefaßt werden. Zum Aufbau von CSFs für nicht-abelsche Gruppen mit Entartungen erweist es sich als vorteilhaft, die entarteten MOs innerhalb

eines Satzes derart linearzukombinieren, daß jede der Komponenten einer eindimensionalen irreduziblen Repräsentation einer geeignet gewählten abelschen Untergruppe entspricht.

Als nächstes erfolgt der Aufbau einer sogenannten Konfiguration. Dieser Begriff, der in der Literatur nicht einheitlich verwendet wird, hat hier die auch für Atome geltende Definition des Besetzungsmusters von Orbitalsätzen (z.B. Kohlenstoff $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s 2p^3$) ohne Festlegung der Multiplizität und der Verteilung der Elektronen auf die Orbitale eines Orbitalsatzes. Eine Konfiguration gibt daher i.a. Anlaß zu mehreren Zuständen. Die akzeptable Beschreibung eines derartigen Zustandes ist nur durch eine bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen antisymmetrische Mehrelektronenfunktion möglich, zu der die Orbitale der RHF - Rechnung geeignet zusammengefaßt werden müssen. Die Antisymmetriebedingung selbst folgt aus der Tatsache, daß es sich bei Elektronen um Fermionen handelt⁸⁾. Slaterdeterminanten, die sich schreiben lassen als

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{1\alpha}(1) & \phi_{1\beta}(1) & \dots & \phi_{n\lambda}(1) \\ \phi_{1\alpha}(2) & \phi_{1\beta}(2) & \dots & \phi_{n\lambda}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{1\alpha}(N) & \phi_{1\beta}(N) & \dots & \phi_{n\lambda}(N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

oder abgekürzt

$$\Delta = \left\| \phi_{1\alpha} \ \phi_{1\beta} \ \dots \ \phi_{n\lambda} \right\| \quad (7)$$

oder getrennt in Orts - und Spinanteil

$$\Delta = A \Xi_q \Sigma_r \quad (8),$$

erfüllen diese Bedingung. Wurde die Symmetrieadaption entarteter MOs in einer geeignet gewählten abelschen Untergruppe durchgeführt, läßt sich die Zugehörigkeit einer Slaterdeterminante zu einer eindimensionalen irreduziblen Repräsentation der abelschen (Unter-)Gruppe einfach aus dem direkten Produkt der irreduziblen Repräsentationen der besetzten Spinorbitale entnehmen.

Eine CI - Rechnung, die dazu dient, die aus einer HF - Rechnung ermittelte Gesamtenergie des Systems um die sog. Korrelationsenergie $E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}}$, die im HF - Modell wegen der nur gemittelt berücksichtigten abstoßenden Wechselwirkung zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin fehlt, zu ermitteln, stellt nun eine Variationsrechnung auf der Basis von Mehrelektronenfunktionen dar, für die die exakte Zustandsfunktion ψ im Prinzip durch Expansion in den vollständigen Satz von Slaterdeterminanten, die aus dem zuvor bestimmten MO - Basissatz konstruiert werden können, dargestellt werden muß (Gl.9).

$$\psi = \sum_k g_k \Delta_k \quad (9)$$

Ein derartiger vollständiger Determinantensatz enthält jedoch sehr schnell eine enorme Zahl an Determinanten (unter Berücksichtigung der Valenzorbitale und -elektronen ergibt sich z.B. für C_3H_8 die Zahl von $\binom{40}{20} = 137,846,528,820$ möglichen Slaterdeterminanten), so daß es unumgänglich ist, Wege zu finden, die Zahl der Expansionsterme in Gl.9 zu verkleinern, ohne oder mit möglichst geringem Verlust an Exaktheit des Endresultates.

1.1.2 Das Ausblocken der Hamiltonmatrix

Je genauer der zu berechnende Zustand spezifiziert wird, desto vollständiger kann die Hamiltonmatrix der CI-Rechnung in nicht wechselwirkende Unterräume eingeteilt werden, von denen nur für diejenigen die Matrixelemente berechnet werden müssen, auf den sämtliche Spezifikationen zutreffen.

Da Matrixelemente zwischen Determinanten, die gemäß verschiedener irreduzibler Repräsentationen der abelschen (Unter-)Gruppe der Molekülsymmetrie transformieren, den Wert Null haben, genügt es, die Determinanten auszuwählen, deren Transformationseigenschaften mit denen des zu berechnenden Zustandes übereinstimmen.

Solange die Energie eines Zustandes berechnet wird, ohne daß das System der Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes ausgesetzt ist, ist das Resultat unabhängig davon, welche Komponente des Multipletts zur Berechnung herangezogen wird. Es genügt also, um alle Multiplizitäten abzudecken, die Determinanten mit einem Eigenwert für S_z von 0 (bei gerader Elektronenzahl) bzw. $+1/2$ (bei ungerader Elektronenzahl) zu benutzen, da Matrixelemente zwischen diesen Determinanten und denen mit anderen S_z -Eigenwerten wiederum gleich Null sind.

Ein weiterführendes Ausblocken der Hamiltonmatrix ist auf der Ebene von Slaterdeterminanten als Expansionsbasis für ψ nicht mehr möglich. Daher führt der nächste Schritt zur Konstruktion sog. Multiplettfunktionen, d.h. Eigenfunktionen des S^2 -Operators⁹⁾, die als Linearkombinationen von Slaterdeterminanten geschrieben werden

$$\psi_i = \sum_k U_{ki} \Delta_k \quad (10)$$

und für die gilt

$$S^2 \psi_i = \hbar^2 S_i(S_i + 1) \psi_i \quad (11).$$

In die Expansion von Gl.10 gehen für eine Funktion ψ_i nur Determinanten ein, die denselben Raumanteil besitzen (s.Gl.8).

Die Zahl der zu einer vorgegebenen Multiplizität von $2S+1$ konstruierbaren Multiplettfunktionen in Abhängigkeit von der Zahl e der in den Δ_k enthaltenen einfach besetzten Orbitale läßt sich aus dem 'branching diagram'(Abb.1) ablesen, das zusätzlich noch die Information liefert, wieviele Slaterdeterminanten mit $M_S=0$ (bzw.1/2) aus einer bestimmten Zahl einfach besetzter Orbitale in einer Konfiguration generiert werden können, nämlich die Summe aller aus diesen Determinanten zu bildenden Multiplettfunktionen.

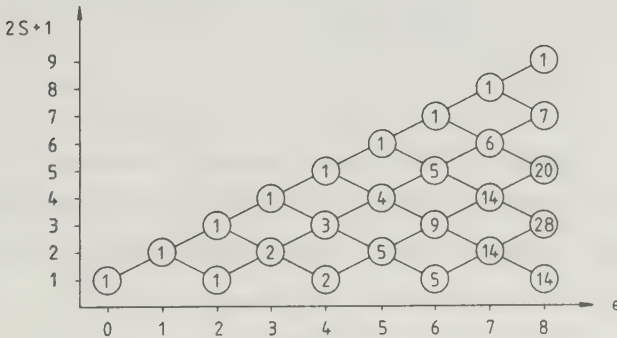


Abb. 1 branching diagram
 Lesebeispiel: aus 6 Spinorbitalen können 20 Slaterdeterminanten mit $M_S=0$ konstruiert werden, die zu 5 Singulett-, 9 Triplett- und 5 Quintettfunktionen sowie 1 Septettfunktion gemäß Gl.10 linear kombiniert werden können.

Die Hamiltonmatrix wird nun nicht mehr über Slaterdeterminanten aufgestellt, sondern nur über diejenigen Multipllettfunktionen, die den richtigen $\mathbf{S}^2$ – Eigenwert besitzen.

Soll die Energie eines Moleküls berechnet werden, dessen Symmetrie durch eine nicht – abelsche Punktgruppe beschrieben wird, kann sich die Auswahl der Slaterdeterminanten nur auf deren Symmetrieverhalten bezüglich einer abelschen Untergruppe beziehen, da nicht alle Operatoren der nicht – abelschen Punktgruppe untereinander kommutieren. Ein Ausnutzen der vollen molekularen Raumsymmetrie zum Ausblocken der Hamiltonmatrix ist jedoch möglich, wenn die Multipllettfunktionen unter Berücksichtigung der von Buenker und Peyerimhoff¹⁰⁾ ausgearbeiteten Gesichtspunkte zu CSFs linearkombiniert werden (Gl.12), deren Transformationseigenschaften durch irreduzible Repräsentationen der nicht – abelschen Punktgruppe beschrieben werden.

$$\Phi_a = \sum_i A_{ia} \psi_i \quad (12)$$

Zu den CSFs einer Konfiguration gelangt man durch Diagonalisieren der Matrix des sogenannten diskriminierenden Symmetrieoperators in der Basis der Multipllettfunktionen dieser Konfiguration, die zu einer gemeinsamen irreduziblen Repräsentation der abelschen Untergruppe gehören. Die Wahl der abelschen Untergruppe und des sie zur vollen Punktgruppe erweiternden diskriminierenden Symmetrieoperators $\mathbf{R}$ kann nicht willkürlich erfolgen, da $\mathbf{R}$ i.a. nicht hermitesch und die oben definierte Multipllettbasis unter seiner Einwirkung i.a. nicht geschlossen ist. Es müssen vielmehr zwei Bedingungen erfüllt sein, um eine diagonalisierbare Matrix $\mathbf{R}$ zu erhalten :

1. Die Multipllettbasis darf zu jeder vorgegebenen irreduziblen Repräsentation der nicht - abelschen Punktgruppe G nur eine Komponente der Basis dieser Repräsentation enthalten.
2. Eigenvektoren von $\mathbf{R}$ zu verschiedenen irreduziblen Repräsentationen von G müssen verschiedene Eigenwerte besitzen.

Buenker und Peyerimhoff geben für die nicht - abelschen Punktgruppen D_n , C_{nv} , D_{nh} ($n \geq 3$), D_{nd} ($n \geq 2$), T , T_h , T_d , O und O_h abelsche Untergruppen und diskriminierende Symmetrieoperatoren an, die obige Bedingungen erfüllen.

Für das Aufstellen der Hamiltonmatrix werden dann nur die CSFs benötigt, deren Transformationseigenschaften denen des zu berechnenden Zustandes entsprechen.

Damit erhält man die Zustandsfunktion ψ natürlich als Linearkombination von CSFs

$$\psi = \sum_a d_a \phi_a \quad (13),$$

die jedoch leicht auf Gl.9 rückexpandiert werden kann.

Werden zur Berechnung von ψ alle aus den Eielektronenbasisfunktionen konstruierbaren CSFs ϕ mit richtigem Spin - und Symmetrieverhalten benutzt, spricht man von einer vollen CI - Rechnung.

1.1.3 Unvollständige Expansion der Zustandsfunktion

Die in Kap.1.1.2 vorgestellten Möglichkeiten, die Dimension der zu diagonalisierenden Hamiltonmatrix der CI - Rechnung zu verkleinern, sind nicht mit Verlusten in der Genauigkeit des Endresultates verknüpft, genügen jedoch bei chemisch interessanten Systemen meist noch nicht, um sie berechenbar zu machen. Aus diesem Grund wurden Kriterien ermittelt, die es erlauben zwischen wichtigen und weniger wichtigen Expansionstermen zu unterscheiden.

1. In allen für die CSF - Generierung benutzten Konfigurationen werden die inneren Schalen nicht explizit berücksichtigt, da diese energetisch sehr tief liegenden Orbitale für chemische Fragestellungen nur von geringer Bedeutung sind. Man spricht dann von einer Valenzschalen - CI - Rechnung.
2. Will man ψ in erster und damit die Energie in dritter Näherung bestimmen, genügt es auf Grund der Slaterregeln¹¹⁾ über Matrixelemente der Form $\langle \Delta_k | H | \Delta_l \rangle$, wenn nur die Konfigurationen berücksichtigt werden, die bezüglich der Grundkonfiguration einfach oder doppelt angeregt sind. In allen übrigen Fällen haben obige Matrixelemente den Wert Null, wenn Δ_l eine die Grundkonfiguration beschreibende Slaterdeterminante ist; dies bedeutet, daß höher angeregte Konfigurationen nicht direkt mit der Grundkonfiguration wechselwirken können. Eine derartige CI - Rechnung wird SDCI - Rechnung genannt.

Handelt es sich bei der Grundkonfiguration darüberhinaus um eine Konfiguration mit ausschließlich geschlossenen Schalen (total-symmetrischer Singulettzustand), können auch keine Hamiltonmatrixelemente zwischen der sie beschreibenden Determinante und

Determinanten einfach angeregter Konfigurationen auftreten (Brillouin - Theorem¹²⁾), so daß man sich für die CI - Rechnung auf die zur Grundkonfiguration doppelt angeregten Konfigurationen beschränken kann, wobei jedoch zu bedenken ist, daß die einfach angeregten Konfigurationen für die Bestimmung von Einelektroneneigenschaften von großer Bedeutung sind¹³⁾.

3. Des weiteren ist es möglich, den Beitrag einer individuellen CSF zur Energiedepression störungstheoretisch abzuschätzen (z.B. über die A_k - Technik von Gershgorin und Shavitt¹⁴⁾) und für das Aufstellen der Hamiltonmatrix nur die CSFs zuzulassen, deren Beitrag größer als ein sinnvoll zu wählender Schwellenwert ist. Eine derartige Selektion auf der Basis von Slaterdeterminanten ist nicht möglich, da sie i.a. zu einem offenen Transformationsraum und damit zu Artefakten auf der Potentialhyperfläche führen würde¹⁵⁾.

Ein Bindeglied zwischen einer nach Punkt 2 und 3 stark reduzierten CI - Expansion und einer vollen (Valenzschalen -)CI - Rechnung sind die Multireferenz - CI - Rechnungen, für die zur Ermittlung der einfach und doppelt angeregten Konfigurationen nicht nur eine einzelne Grundkonfiguration benutzt wird. Es werden vielmehr ausgehend von dieser Grundkonfiguration erst die unter störungstheoretischen Kriterien wichtigsten Konfigurationen aus dem Satz der einfach und doppelt angeregten extrahiert und die zu ihnen einfach und doppelt angeregten Konfigurationen zusätzlich ermittelt. Eine Selektion der CSFs gemäß Punkt 3 ist natürlich auch für MRCI - Rechnungen durchführbar¹⁶⁾.

Diese MRCI-Rechnungen sind jedoch nicht nur als Bindeglied zwischen SDCI- und voller CI-Rechnung von Bedeutung, sondern unter bestimmten Bedingungen eine zwingende Notwendigkeit, um zu physikalisch sinnvollen Resultaten zu gelangen, und zwar wenn der zu berechnende Zustand nicht, wie bei einer SDCI-Rechnung angenommen, durch eine einzelne dominierende Konfiguration näherungsweise beschrieben werden kann. Dies trifft vor allem auf Rechnungen zu, die chemische Reaktionen oder angeregte molekulare Zustände untersuchen sollen. Neben der oben vorgestellten Möglichkeit, diese Referenzkonfigurationen innerhalb einer CI-Rechnung zu bestimmen, wird vor allem für ab initio Rechnungen unterhalb des CI-Niveaus in solchen Fällen das MCSCF-Verfahren angewendet. Dabei werden die CSFs (aller) Konfigurationen, die innerhalb eines Untersatzes der wichtigsten MOs konstruiert werden können, als Basis der Mehrelektronenwellenfunktion gemäß Gl.13 benutzt. In der iterativen SCF-Prozedur werden dann gleichzeitig die Expansionskoeffizienten c_{vi} der MOs in die AO-Basis (Gl.1) und g_k der Wellenfunktion in die Determinantenbasis (Gl.9) optimiert.

Mit zunehmender Komplexität der berechenbaren Systeme wuchs auch die Erkenntnis, daß die Beiträge höher angeregter Konfigurationen zur Gesamtenergie, die gemäß Punkt 2 keine direkte Wechselwirkung mit der Grundkonfiguration zeigen, häufig nicht vernachlässigbar klein sind. Vor allem gilt dies für Berechnungen nahe dem Dissoziationslimit eines Moleküls oder an Mehrfachbindungssystemen¹⁷⁾. Es stellte sich daher die Frage, ob es möglich ist, diese Beiträge auf einfache Weise abzuschätzen. Eine Antwort darauf gibt der von Davidson¹⁸⁾ abgeleitete Ausdruck (Gl.14) für den Anteil der Korre-

tionsenergie ΔE , der bei einer SDCI-Rechnung ausgehend von einer 'closed-shell' HF-Funktion von den fehlenden vierfach angeregten Konfigurationen in der CI-Expansion resultiert.

$$\Delta E \approx E_{SD} (1 - c^2) \quad (14)$$

mit E_{SD} = Korrelationsenergiebeiträge der einfach und doppelt angeregten Konfigurationen; c = Koeffizient der HF-Determinante in der CI-Wellenfunktion

Er wurde für mehrere Referenzfunktionen modifiziert zu

$$\Delta E \approx (E^0 - E_{MRCI}) (1 - \sum_i^{ref} c_i^2) \quad (15)^{19)}$$

mit E^0 = Energieerwartungswert der Referenzkonfigurationen; c_i = Expansionskoeffizienten der Referenz-CSFs im vollen CI-Vektor

1.1.4 Techniken der CI-Rechnung

Trotz der konzeptionellen Einfachheit einer CI-Rechnung bereitet das Entwickeln darauf basierender praktikabler Rechenprogramme eine Vielzahl von Problemen wegen der bekannt langsamen Konvergenz einer CI-Expansion und der damit verbundenen großen Datenmenge.

Für die Schnelligkeit der Konvergenz einer CI-Expansion entscheidend sind die Einelektronenbasisfunktionen, für die sich als ideale Wahl die natürlichen Orbitale (NOs)²⁰⁾ herauskristallisiert haben, da sie die Abweichung $\Delta = \langle \Psi - \psi | \Psi - \psi \rangle$ der CI-Wellenfunktion Ψ von der exakten Zustandsfunktion ψ minimieren²¹⁾. Sie sind als Eigenfunktionen der reduzierten Einteilchen-Dichtematrix des Systems erhältlich und liefern außerdem ein vernünftiges Kriterium, um die bei ab initio

Rechnungen sehr großen Basissätze für die CI – Rechnung zu verkleinern, indem für sie nur NOs bis zu einem unteren Grenzwert ihrer Eigenwerte (= Besetzungszahlen) in den Basissatz aufgenommen werden²²⁾. Der Einsatz natürlicher Orbitale für CI – Rechnungen stößt jedoch auf ein scheinbar unüberwindliches Problem, nämlich daß für das Aufstellen der reduzierten Einteilchen – Dichtematrix die Zustandsfunktion des Systems bereits bekannt sein müßte. Hier hilft weiter, daß sehr einfach durchzuführende störungstheoretische Ansätze existieren²³⁾, die in einer stark vereinfachten CI – Rechnung eine genäherte Zustandsfunktion und damit approximative natürliche Orbitale (ANOs) liefern, die dann als Einelektronenbasisfunktionen der eigentlichen CI – Rechnung verwendet werden können. Diese ANOs garantieren bereits die für NOs charakteristische schnelle Konvergenz der CI – Expansion.

Da ANOs sehr einfach zu erhalten sind und ihre Güte nur einen geringen Einfluß auf das Endresultat hat, ist es häufig vorzuziehen, bei Systemen mit offenen Schalen oder nicht totalsymmetrischen Zuständen auf eine Berechnung von MOs nach einem modifizierten Hartree – Fock – Modell²⁴⁾ zu verzichten, sondern statt dessen mit einem noch weiter vereinfachten Hamiltonoperator MOs für die Störungsrechnung zu ermitteln, die zu den ANOs führt.

Das zweite große Problem einer CI – Rechnung ist es, Algorithmen zu finden, die sowohl die Berechnung der Hamiltonmatrixelemente über die Expansionsfunktionen von ψ als auch das Diagonalisieren der so erhaltenen Matrix so effizient wie möglich gestalten.

Da man im Normalfall nur an einigen wenigen der niedrigsten Eigenwerte und zugehörigen Eigenvektoren interessiert ist, war es naheliegend, Konzepte zu entwickeln, die deren Berechnung ohne ein vollständiges Diagonalisieren der gesamten Matrix ermöglichen. Das erste Verfahren, das von R.K. Nesbet²⁵⁾ 1965 vorgestellt wurde, kann auf reelle, symmetrische Matrizen angewandt werden, von denen jeweils nur eine Zeile für einen Basisschritt im Kernspeicher vorhanden sein muß. Die niedrigsten Diagonalelemente einer geeigneten Matrix müssen sich deutlich von einander unterscheiden, und die Differenzen zwischen Diagonalelementen müssen groß sein verglichen mit den Werten der Nichtdiagonalelemente.

Eine weitere Technik wurde von I. Shavitt²⁶⁾ entwickelt, die nur die Bestimmung einiger der niedrigsten (oder höchsten) Eigenwerte mit zugehörigen Eigenvektoren erlaubt, sich aber besonders gut eignet für sehr große, reelle, symmetrische Matrizen, von denen nur die relativ wenigen Elemente mit Werten ungleich Null des unteren Dreiecks auf einem externen Medium (Platte) gespeichert sind und zeilenweise in den Zentralspeicher transferiert werden.

Diese Techniken sind jedoch erst einsetzbar, nachdem die Hamiltonmatrixelemente über spin – und symmetrieadaptierte Mehrelektronenfunktionen bestimmt sind, was bei Dimensionen in der Größenordnung von 10^3 bis 10^4 Expansionsfunktionen eminent zeitintensiv ist, da die Matrixelemente der Form $\langle \phi_s | \mathbf{H} | \phi_t \rangle$ durch projektive Reduktion aus Integralen über MOs gemäß Gl.16 ermittelt werden müssen

$$\langle \phi_s | \mathbf{H} | \phi_t \rangle = \sum_{i,j} a_{ij}^{st} h_{ij} + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl}^{st} g_{ijkl} \quad (16),$$

wobei gilt

$$h_{ij} = \langle \phi_i(1) | h_1 | \phi_j(1) \rangle \quad (17)$$

und

$$g_{ijkl} = \langle \phi_i(1) \phi_k(2) | r_{12}^{-1} | \phi_j(1) \phi_l(2) \rangle \quad (18).$$

Die Koeffizienten a_{ij}^{st} und b_{ijkl}^{st} in Gl.16 hängen nur davon ab, welche Orbitalkoinzidenzen zwischen ϕ_s und ϕ_t bestehen und wie sich die Spinfunktionen beider zueinander verhalten. Die Art der Orbitale hat dagegen keinen Einfluß auf sie, solange es sich bei ihnen um orthogonale handelt²⁷⁾. Die Berechnung dieser als Kopplungskoeffizienten bezeichneten Größen möglichst effizient zu gestalten, ist von großer Bedeutung für das als 'direct CI' bezeichnete Verfahren, in dem das explizite Aufstellen der Hamiltonmatrix über CSFs umgangen wird²⁸⁾. Diese Methode wurde über ihren ursprünglich sehr engen Anwendungsbereich hinaus erweitert durch das Verknüpfen mit den in (G)UGA²⁹⁾ ((graphical) unitary group approach) entwickelten Konzepten³⁰⁾. Bisher wurde jedoch noch kein Verfahren nach diesen Prinzipien bekannt, das die volle Raumsymmetrie eines Moleküls mit Zugehörigkeit zu einer nicht-abelschen Punktgruppe ausnutzen oder eine Selektion der ursprünglich erzeugten CSFs durchführen kann.

Ein klassischer Lösungsansatz nutzt die Tatsache aus, daß Matrixelemente über Slaterdeterminanten wegen der Slaterregeln sehr einfach zu berechnen sind, und setzt daher die Matrixelemente H_{st} gemäß Gl.19 an.

$$\langle \phi_s | H | \phi_t \rangle = \sum_{k,l} C_{ks} C_{lt} \langle \Delta_{ks} | H | \Delta_{lt} \rangle \quad (19)$$

Sehr unökonomisch wäre nun die sukzessive Berechnung aller H_{st} - Elemente, da immer wenn mehrere CSFs aus denselben Determinanten aufgebaut sind, Matrixelemente H_{kl} wiederholt berechnet würden.

Sinnvoller ist ein zweistufiges Verfahren, bei dem zuerst die Hamiltonmatrix in der Determinantenbasis aufgestellt und dann in die CSF - Basis transformiert wird. Da die Zahl der Determinanten aber i.a. sehr viel größer ist als die der daraus zu bildenden CSFs richtigen Spin - und Symmetrieverhaltens würde das die intermediäre Speicherung einer riesigen Datenmenge erforderlich machen, die nur für diese eine Transformation gebraucht wird. Deshalb ist eine elegantere und effizientere Vorgehensweise das blockweise Berechnen und Transformieren der Matrixelemente, wobei hier mit einem Block ein Satz von Matrixelementen bezeichnet wird, der zu jeweils einem Paar von Konfigurationen gehört.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß auch bei der Berechnung der Transformationskoeffizienten selbst Vereinfachungen möglich sind. Eine solche Berechnung ist an zwei Stellen des Programms erforderlich, nämlich bei der Konstruktion von Multiplettfunktionen laut Gl.11 (S.7) und von raumsymmetrieadaptierten CSFs für nicht - abelsche Gruppen. Neben Methoden wie Projektionsoperatorformalismus, Vektorkopplung und Young Diagramme³¹⁾ bietet sich im ersten Fall die Diagonalisierung der hermiteschen Matrix des S^2 - Operators in der Determinantenbasis an. Eine explizite Berechnung der Eigenwerte dieser Matrix ist jedoch überflüssig, da diese (abgesehen von Rundungsfehlern) für

das gewünschte Multipllett bereits bekannt sind (siehe Gl.11). Es genügt also, direkt die zugehörigen Eigenvektoren zu extrahieren. Dies geschieht nach Überführung der ursprünglichen S^2 -Matrix auf Triagonalform³²⁾ durch sogenannte inverse Iteration³³⁾ und anschließende Rücktransformation auf Eigenvektoren der vollen S^2 -Matrix. Ein analoges Verfahren ist auch auf die hermitesche Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators $\mathbf{R}$ in der Multiplttbasis in dem auf S.9 spezifizierten Unterraum anwendbar; der für ein gewünschtes Transformationsverhalten charakteristische Eigenwert kann den Tabellen von Buenker und Peyerimhoff¹⁰⁾ entnommen werden und wird auf einer Datenkarte eingelesen.

1.2 Grundlegendes Konzept von SNOSCI

Das quantenchemische Rechenprogramm SNOSCI führt Valenzschalen - CI - Rechnungen ausgehend von einem semiempirischen Modell für die Integrale über die Einelektronenbasis³⁴⁾ aus. Es ist derzeit beschränkt auf Moleküle mit nicht mehr als 30 Valenzorbitalen und 15 Atomen aus der Reihe Wasserstoff bis Fluor, deren Raumsymmetrie durch eine Punktgruppe mit reellen irreduziblen Repräsentationen (mit Ausnahme der Ikosaedergruppe) beschrieben wird. Für ein Molekül können verschiedene innerhalb der Valenzschale realisierbare Zustände unter Ausnutzen der vollen Raumsymmetrie berechnet werden, gesteuert durch die vom Benutzer zu definierende Multiplizität und Symmetriespezies des gewünschten Zustandes. Sind bei der vorgegebenen Kombination von Multiplizität und Symmetriespezies mehrere Zu-

stände möglich, erhält man nur deren energieärmsten. Er ist charakterisiert durch seine Bindungsenergie, die zugehörige Wellenfunktion, das Dipolmoment und die aus der Dichtematrixtheorie²⁰⁾ stammenden natürlichen Orbitale.

Bei SNOSCI handelt es sich nicht um ein linear ablaufendes Programm, sondern es enthält eine Reihe von Verzweigungen, die z.T. vom Benutzer direkt beeinflusst werden können, z.T. durch Zwischenergebnisse gesteuert werden, und gewährleistet so eine große Flexibilität.

Folgende Entscheidungen können vom Benutzer getroffen werden :

- eine volle Valenzschalen – CI – Rechnung soll durchgeführt werden;
- nur bezüglich der Grundkonfiguration doppelt angeregte Konfigurationen sollen berücksichtigt werden;
- störungstheoretisch ermittelte genäherte natürliche Orbitale (ANOs) sollen als Startorbitale für die CI – Rechnung benutzt werden;
- mehrere Konfigurationen sollen als Basis für die Ermittlung einfach und doppelt angeregter Konfigurationen dienen;
- Selektionen einzelner CSFs sollen auf verschiedenen Stufen der CI – Rechnung erfolgen.

Bei den ersten drei Entscheidungen kann jedoch der Programmablauf eine Revidierung der Benutzerwahl erforderlich machen :

- Eine volle VSCI – Rechnung ist momentan nur möglich für Moleküle, die nicht mehr als 8 Valenzelektronen oder nicht mehr als 8 'Löcher' in der Valenzschale aufweisen. Andernfalls erfolgt ein Programmabbruch.

- Der Wunsch nach ausschließlicher Berücksichtigung von gegenüber der Grundkonfiguration doppelt angeregten Konfigurationen wird vom Programm ignoriert, wenn die Grundkonfiguration nicht durch die HF - Determinante einer konvergierten restricted HF - Rechnung beschrieben werden kann.
- Da in diesem Fall als Startorbitale für eine vernünftig konvergierende CI - Rechnung ANOs unbedingt erforderlich sind, wird gleichzeitig auch ein vom Benutzer gewünschtes Unterdrücken ihrer Berechnung nicht berücksichtigt.

Die Struktur, die das sehr kurze Hauptprogramm von SNOSCI besitzt, um obigen Erfordernissen gerecht zu werden, ist in dem Flußschema in Abb.2 (S.23) dargestellt, dem zu entnehmen ist, daß das gesamte Programm in 15 Blöcke zerfällt, deren Aufgaben im folgenden kurz genannt seien.

MSFILE Externe Speicher werden vorbereitet, auf deren Daten später willkürlicher Zugriff möglich sein soll. Die Indizes v_i werden berechnet und abgespeichert, mit deren Hilfe später auf kanonisch gespeicherte Elemente a' der Matrix a zugegriffen werden kann gemäß

$$a(i,j) = a'(v_i + j).$$

Der Index v_i ist definiert als

$$v_i = i(i-1)/2$$

und wird nach der Rekursionsformel

$$v_{i+1} = v_i + i \quad (v_1 = 0)^{35}) \text{ berechnet.}$$

START Einlese - und Ausdruckoperationen werden durchgeführt, diverse Matrizen in der AO - Basis sowie die Matrix der

Atomabstände berechnet, und die symbolisch eingegebene gruppentheoretische Information wird in eine für das Programm geeignete interne Repräsentation umgewandelt.

HFOCKEX Erste MOs zu einem Hückel – ähnlichen Einelektronen – Hamiltonoperator werden bestimmt und für energetisch entartete Orbitalsätze in der abelschen Untergruppe symmetrieadaptiert; sofern möglich wird eine restricted HF – Rechnung durchgeführt.

SPINEX Zur vorgegebenen Multiplizität werden S^2 – Eigenfunktionen in einer Basis einfacher Spinproduktfunktionen berechnet.

PROCEED Die Integralmatrizen werden aus der AO – in die MO – Basis transformiert, die 4 – Indexintegrale berechnet.

CVSCI Alle CSFs mit richtigem Spin – und Symmetrieverhalten für eine VSCI – Rechnung werden ermittelt.

BZZOWF Die CSF – Basis zur Funktion nullter nullter nullter Ordnung (ZZZOWF) im Fall von Störungsrechnung bzw. nullter nullter Ordnung (ZZOWF) zu Beginn der eigentlichen CI – Rechnung wird bestimmt.

CICALC1 Alle bezüglich (Z)ZZOWF (einfach und) doppelt angeregten Konfigurationen werden erzeugt und ihre CSFs ermittelt.

PERTURB ZZZOWF und die CI – Matrix des Stör – Hamiltonoperators werden berechnet; das zugehörige Eigenwertproblem wird gelöst. Dabei können wahlweise alle in CICALC1 erhaltenen CSFs berücksichtigt werden oder nur ein daraus nach der A_k – Technik¹⁴⁾ selektierter Teil.

SELECT1 ZZOWF wird berechnet und auf Wunsch eine selektierte Liste¹⁴⁾ aus den in CICALC1 ermittelten CSFs angelegt.

Die Indizes der CSFs mit den größten Beiträgen zur Energieabsenkung relativ zur Grundkonfiguration (= ZZOWF) werden für eine anschließende MRCI - Rechnung gespeichert. Die Zahl der so ausgewählten CSFs, die vom Benutzer vorgegeben wird, kann maximal den Wert 9 annehmen.

- CICALC2 Ausgehend von den in SELECT1 ermittelten maximal 9 zusätzlichen Referenzkonfigurationen, deren CSFs die Basis der Funktion nullter Ordnung (ZOWF) darstellen, werden alle einfach und doppelt angeregten Konfigurationen bestimmt.
- SELECT2 Auf Wunsch wird eine selektierte Liste¹⁴⁾ aus den in CICALC2 ermittelten CSFs angefertigt.
- ZOWFUNC ZOWF wird berechnet und ihr Eigenvektor - expandiert auf die Länge des endgültigen Eigenvektors - als Startwert der CI - Iteration gespeichert.
- CICALC3 Die CI - Matrix über alle CSFs aus CVSCI oder CICALC1 (+ SELECT1) oder CICALC1(+ SELECT1) + CICALC2 (+ SELECT2) wird berechnet und mittels eines von I. Shavitt²⁶⁾ entwickelten Algorithmus ihr niedrigster Eigenwert mit zugehörigem Eigenvektor bestimmt. Wurde keine volle VSCI - Rechnung durchgeführt, wird eine Davidson - Korrektur^{18,19)} des Eigenwertes berechnet.
- FINISH Der Eigenvektor der CI - bzw. Störungsrechnung wird von der CSF - in die Determinantenbasis expandiert; die reduzierte Einteilchen - Dichtematrix, die Spindichtematrix und die NOs bzw. ANOs werden berechnet.

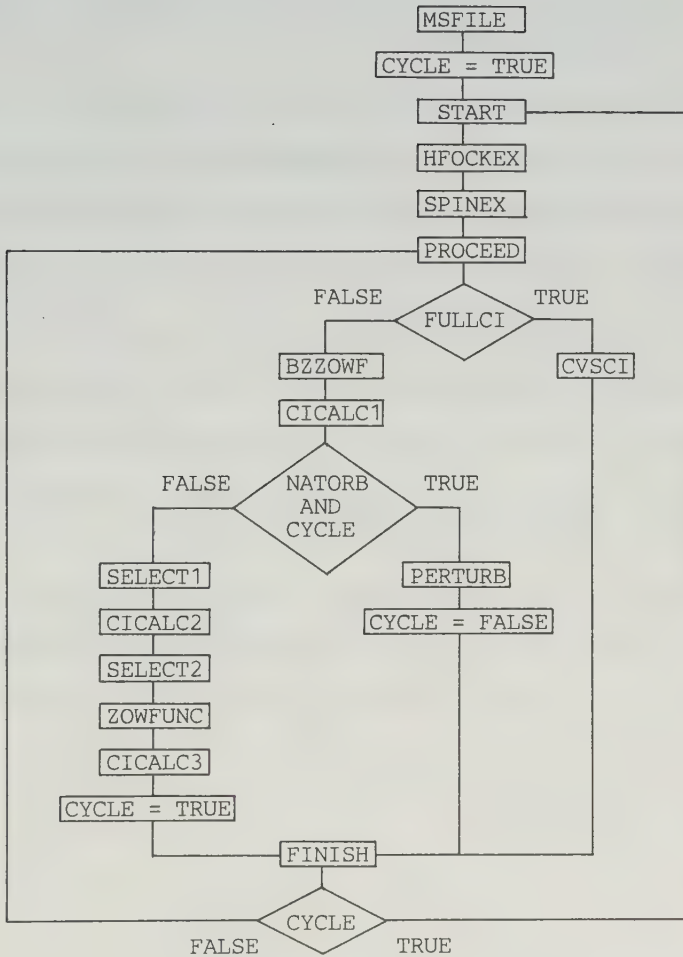


Abb. 2 Flußdiagramm des Hauptprogramms SNOSCI

2 **Aufgabenstellung**

2.1 Berechnung von Matrixelementen über spinadaptierte Mehr- elektronenfunktionen

Bei der Durchführung von CI-Rechnungen stößt man sehr bald an Kapazitäts- und Zeit- bzw. Kostengrenzen. Aus diesem Grund ist das zentrale Anliegen bei der Entwicklung eines möglichst universell einsetzbaren Programms, einen Algorithmus zu entwerfen, der so effizient, zeit- und platzsparend wie möglich ist. Vor allem zwei Schritte innerhalb einer CI-Rechnung sind sehr zeitintensiv :

- die während der Generierung der CSF-Basis für nicht-abelsche Gruppen sehr häufige Berechnung der Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators (Kap.1.1.2) in verschiedenen Multipllettbasen;
- die Berechnung von Hamiltonmatrizen über CSFs.

Mit der von P.-O. Löwdin³⁶⁾ vorgestellten 'turn-over rule' und vor allem dem daraus von E. Davidson³⁷⁾ abgeleiteten Formalismus steht ein Werkzeug zur Verfügung, das eine deutliche Verkürzung der Rechenzeit verspricht, und zwar immer dann, wenn Matrixelemente eines hermiteschen Operators in einer Basis von Multipllettfunktionen berechnet werden sollen.

Meine Aufgabe war nun, diesen Formalismus in einen im Programm implementierbaren Algorithmus umzuwandeln und alle zur Kompatibilität im Programm erforderlichen Änderungen vorzunehmen.

2.2 Erweiterung des Algorithmus von SNOSCI auf Punktgruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen

Wie in Kap.1.2 erwähnt, ist das derzeit existierende Programm SNOSCI beschränkt auf Moleküle, deren Symmetrie durch eine Punktgruppe mit reellen irreduziblen Repräsentationen beschrieben werden kann, wobei die Ikosaedergruppe ausgeschlossen ist. Bereits als Diplomarbeit war mir die Aufgabe gestellt, eine Spezialversion von SNOSCI zu entwickeln, die es erlaubt, die Energie von Molekülen zu berechnen, deren Symmetrie durch Punktgruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen beschrieben wird. Es handelt sich dabei um die Gruppen C_n , $C_{nh}(n \geq 3)$, $S_n(n \geq 4)$, T und T_h , von denen nur T und T_h nicht - abelsche Punktgruppen sind.

Moleküle, deren Symmetrie durch diese Punktgruppen charakterisiert wird, weisen auch für den Fall abelscher Symmetrie energetisch entartete Orbitale auf, so daß sich deren Behandlung bereits auf dem HF - Niveau unterscheiden muß von der, die bei Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen möglich ist. Dieses Problem konnte in meiner Diplomarbeit³⁸⁾ gelöst werden. Eine Adaption des CI - Teils der damals aktuellen SNOSCI - Version zur Behandlung komplexer MOs erschien wenig sinnvoll, da seine Vorläufigkeit bereits offensichtlich war. Daher griff ich für die CI - Rechnung auf die von T.Wecker³⁹⁾ in seiner Diplomarbeit vorgestellte Urversion von SNOSCI zurück, in der noch keine Multipllettfunktionen oder gar CSFs generiert, ausschließlich totalsymmetrische Singulettzustände berechnet und alle Daten im Kernspeicher gehalten wurden.

Zu Beginn der hier vorliegenden Arbeit schien sich der Abschluß der Entwicklung des Programms SNOSCI für Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen abzuzeichnen. Daher beschäftigte ich mich zunächst damit, den inzwischen sehr veränderten CI - Teil auf komplexe Funktionen anwendbar zu machen. Die beiden ersten Probleme, die dafür gelöst werden mußten, waren :

1. Unter Berücksichtigung der späteren Zugriffsmöglichkeiten war die Berechnung der 4 - Indexintegrale über komplexe MOs/ANOs zu implementieren, von denen im Unterschied zur Urversion nun alle für ein System möglichen vorab berechnet und extern gespeichert werden. Zur Ermittlung von Hamiltonmatrixelementen über Determinanten werden sie als Block, aus dem zu jeder Determinantenpaarung mit maximal zwei Spinorbitalnichtkoinzidenzen die richtigen Integralwerte extrahiert werden, wieder in den Kernspeicher eingelesen.
2. Der Formalismus, der zur Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators $\mathbf{R}$ in der Multiplettbasis einer Konfiguration führt, mußte dem komplexen Fall angepaßt werden, ebenso wie der, der aus $\mathbf{R}$ die zum vorgegebenen Eigenwert (= Charakter) gehörenden CSFs ermittelt.

3 Die programmiertechnische Lösung ausgewählter Teilprobleme in SNOSCI

3.1 Die Darstellung von Spinproduktfunktionen und Slaterdeterminanten

Das Programm erlaubt die volle variationsmäßige Berechnung einer Wellenfunktion in einer Basis von bis zu 50000 Slaterdeterminanten, die ihrerseits nach Störungskriterien aus bis zu 250000 Slaterdeterminanten ausgewählt sein können. Daher ist es sehr wichtig, eine möglichst kompakte Darstellung dieser Determinanten zu finden, die zugleich ein einfaches Manipulieren ermöglicht. Dies läßt sich realisieren durch die Speicherung in jeweils einem einzigen Integerwort, das mit den für Extended FORTRAN existierenden Funktionen MASK, SHIFT und COMPL sowie den Operatoren AND, OR und XOR bitweise manipuliert werden kann.

Da eine Slaterdeterminante eindeutig durch ihre Hauptdiagonale charakterisiert ist, in der die besetzten Spinorbitale in ihrer natürlichen Anordnung erscheinen, kann sie in einem Computerwort, dessen bit-Positionen als Spinorbitale interpretiert werden, durch Einfüllen von 1 - bits auf den entsprechenden Positionen dargestellt werden. Diese Vorgehensweise sei im folgenden an einem konkreten Beispiel im Fall der 60 - bit - Wörter eines CDC - Rechners erläutert.

Beispiel :

$$\Delta = \|\bar{1}\bar{1}2\bar{3}5\bar{5}\|$$

Die zugehörige Computerdarstellung (bei insgesamt 6 Raumorbitalen) sieht folgendermaßen aus :

	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47...	bit-Position
KEY =	1	1	1	0	0	1	0	0	1	1	0	0		
	1	$\bar{1}$	2	$\bar{2}$	3	$\bar{3}$	4	$\bar{4}$	5	$\bar{5}$	6	$\bar{6}$		Spinorbital

Soll bei dieser Art der Determinantendarstellung beispielsweise die Zahl der Spinorbital – Nichtkoinzidenzen festgestellt werden, die für die Anwendung der Slaterregeln¹¹⁾ erforderlich ist, muß nur das zu untersuchende Determinantenpaar durch ein XOR miteinander verknüpft werden, da im Resultat dann an den Stellen ein 1 – bit erscheint, an denen sich die beiden Wörter unterscheiden. Die Zahl der 1 – bits entspricht somit der Zahl der Spinorbital – Nichtkoinzidenzen.

Auch die Darstellung der Spinproduktfunktionen, die benutzt werden, um vor dem Eintritt in die CI – Rechnung alle erforderlichen Eigenvektoren des S^2 – Operators zu berechnen, geschieht in analoger Weise, nur daß in diesem Fall nicht die bit – Position festlegt, ob es sich um eine α – oder β – Spinfunktion handelt, sondern 1 – bits α – und 0 – bits β – Spinfunktionen repräsentieren.

3.2 Konstruktion von Eigenfunktionen des S^2 -Operators

Da eine Slaterdeterminante als antisymmetrisiertes Produkt eines Orts- und eines Spinanteils geschrieben werden kann (Gl.8, S.4), ist es möglich, das Problem, daraus durch Linearkombination Multipllett-funktionen, d.h. Eigenfunktionen des S^2 -Operators mit dem Eigenwert $S(S+1)$, zu konstruieren, auf der Ebene des Spinanteils zu lösen. Der Spinanteil zweier Determinanten ist identisch, wenn sie die gleiche Zahl einfach besetzter Orbitale besitzen und wenn die Reihenfolge, in der deren α - bzw. β -Spinanteile besetzt werden, gleich ist.

Die Vorgehensweise im Programm war vor dem Implementieren der 'turn-over rule' folgende :

1. Die für die gewünschte Multiplizität erforderliche Mindestzahl $e_{\min}$ an Faktoren in den Spinproduktfunktionen wird berechnet.
2. Alle möglichen Spinproduktfunktionen aus $e = e_{\min}$ Faktoren mit einer S_z -Komponente M_S von Null (gerade Elektronenzahl) bzw. $1/2$ (ungerade Elektronenzahl) werden generiert.
3. Die Matrix des S^2 -Operators in der Basis dieser Spinproduktfunktionen wird aufgestellt; die Eigenvektoren zum vorgegebenen Eigenwert werden extrahiert.
4. e wird um 2 inkrementiert und die Schleife ab Punkt 2 mit neuem e wiederholt.
5. e kann maximal den Wert 8 erreichen.

Jedesmal, wenn der Schritt 3 abläuft, werden die resultierenden Eigenvektoren in ein entsprechend dimensioniertes Feld eingespeichert. Diese Felder tragen im Programm folgende Namen und Dimensionen, die direkt aus dem 'branching diagram' (Abb.1, S.7) abgeleitet werden

können.

U0(1,1)	U2(2,1)	U4(6,3)	U6(20,9)	U8(70,28)
U1(1,1)	U3(3,2)	U5(10,5)	U7(35,14)	

Der allgemeine Name $U_e(n,m)$ ist so zu lesen : e Faktoren einer Spinproduktfunktion mit $M_S = 0$ (bzw. $1/2$) können auf n verschiedene Arten kombiniert werden, und aus diesen n Spinproduktfunktionen können maximal m Multipllettfunktionen mit gleichem Eigenwert konstruiert werden. Abhängig davon, ob die Energie eines Moleküls mit gerader oder ungerader Elektronenzahl berechnet werden soll, sind entweder die U_e -Felder der ersten oder die der zweiten Reihe aufeinander folgend gespeichert.

3.3 Charakterisierung der Konfigurationen

Zum Aufstellen der vollen CI-Matrix über maximal 10000 CSFs muß auf maximal 320000 Transformationskoeffizienten in eine Basis von bis zu 50000 Slaterdeterminanten zugegriffen werden. Es ist offensichtlich, daß bei einer Rechnerkapazität von 128K diese Informationsmenge nicht gleichzeitig im Zentralspeicher vorhanden sein kann, sondern sie muß blockweise auf externe Speicher geschrieben werden, um dann parzelliert benutzt zu werden. Als Blockgliederung eignen sich die Konfigurationen, da zum einen die CSFs einer Konfiguration immer en bloc generiert werden, und zum anderen ein rechteckiger

Block von Hamiltonmatrixelementen über die CSFs zweier Konfigurationen automatisch gleich Null gesetzt werden kann, wenn die Summe der Besetzungszahlunterschiede aller Orbitalsätze in beiden Konfigurationen größer als 4 ist.

Würden jedoch die Slaterdeterminanten und Transformationskoeffizienten zu jeder Konfiguration einzeln ausgeschrieben, wären sehr viele WRITE – und READ – Befehle erforderlich, die kostenintensiv sind und die Verweildauer des Auftrages im Rechner vergrößern. Aus diesem Grund werden die Daten mehrerer Konfigurationen zu einem Superblock zusammengefaßt, der folgende Informationen enthält :

Für maximal 60 Konfigurationen die Slaterdeterminanten in einem Feld der Länge 625 und die Transformationskoeffizienten in einem der Länge 4000; dabei darf die Zahl der CSFs 125 nicht überschreiten. Wird eine der genannten Grenzen erreicht, wird der Superblockinhalt auf externen Speicher geschrieben.

Außer den Determinanten und den Koeffizienten sind noch einige sog. 'locator' – Felder erforderlich, um gezielt auf die Determinanten und Koeffizienten einer Konfiguration zugreifen zu können. Sie haben jeweils die Länge 60 und enthalten folgende Informationen :

Zahl der CSFs pro Konfiguration ($n_{\phi,i}$)

Zahl der Determinanten pro Konfiguration ($n_{\Delta,i}$)

Indexbasis zu den Determinanten einer jeden Konfiguration (v_i)

Indexbasis zu den Transformationskoeffizienten einer jeden Konfiguration (δ_i)

Die beiden letzten Informationen sind notwendig, um die Position der ersten Determinante und des ersten Koeffizienten einer jeden Konfiguration zu wissen, und ergeben sich gemäß (20) und (21)

$$v_i = \sum_{j=1}^{(i-1)} n_{\Delta,j} \quad v_1 = 0 \quad (20)$$

$$\delta_i = \sum_{j=1}^{(i-1)} n_{\Phi,j} n_{\Delta,j} \quad \delta_1 = 0 \quad (21),$$

wobei der Index j über die Konfigurationen in einem Superblock läuft.

Während der CSF - Generierung tritt für jede Konfiguration noch ein Gliederungsprinzip auf, das letztlich in die Slaterdeterminanten mündet, und zwar die sog. MOKEYs. Dabei handelt es sich im Prinzip um den Ortsanteil eines Satzes von Slaterdeterminanten, die sich nur im Spinanteil unterscheiden. Für den Fall abelscher Gruppen wird jede Konfiguration durch genau 1 MOKEY beschrieben, während bei nicht - abelschen Gruppen Konfigurationen auftreten können, die die Konstruktion mehrerer MOKEYs erlauben (s. Abb.3, S.34). Sie werden wie die Slaterdeterminanten dargestellt und gehandhabt, enthalten jedoch bei einfach besetzten Raumorbitalen das 1 - bit immer auf der ungeraden Position.

Welchen Nutzen bringt die Verwendung dieser MOKEYs ?

1. Das Symmetrieverhalten einer Slaterdeterminante bezüglich der abelschen (Unter -)Gruppe des Moleküls ist durch ihren Rauman- teil festgelegt. Daher ersetzt der Symmetrietest eines MOKEYs den eines ganzen Satzes von Slaterdeterminanten.
2. Die dem Programm z.Z. auferlegte Grenze von 8 einfach besetz- ten Orbitalen in einer Slaterdeterminante läßt sich ebenfalls am MOKEY bereits überprüfen.
3. Da - wie in Kap.3.2 geschildert - die Eigenfunktionen des S^2 - Operators in Abhängigkeit von der Zahl einfach besetzter

Orbitale berechnet und abgespeichert werden, müssen auch die Slaterdeterminanten in Abhängigkeit davon generiert werden. Dies ist gewährleistet, wenn ein MOKEY nach dem anderen abgearbeitet wird. Dabei sind pro MOKEY intermediär folgende Informationen notwendig : die Zahl der Determinanten und Multipllettfunktionen mit richtigem Spinverhalten, die aus ihm generiert werden können; die Indexbasis der Transformationskoeffizienten der Multipllettfunktionen, denn die ursprünglich verschiedenen dimensionierten Felder $Ue(n,m)$ (S.30) werden nun als ein Feld $U(2161)$ behandelt, in dem sämtliche Transformationskoeffizienten in linearer Anordnung enthalten sind, da im Computer zweidimensionale Matrizen automatisch spaltenweise abgespeichert werden. Die jeweilige Indexbasis μ in Abhängigkeit von e erhält man damit aus den Dimensionen $n \cdot m$ der ursprünglichen Ue -Felder.

e	Indexbasis μ	e	Indexbasis μ
0	0	5	7
1	0	6	21
2	1	7	57
3	1	8	201
4	3		

Die Zahl der Determinanten, die ausgehend von 1 MOKEY generiert werden konnten, war vor dem Implementieren der 'turn-over rule' nur abhängig von der Zahl einfach besetzter Orbitale (Kap.3.2) und deshalb in zwei Feldern der Dimension 4 (gerade Elektronenzahl) und 3 (ungerade Elektronenzahl) über eine DATA - Anweisung gespeichert. Entsprechendes galt für die Zahl der Multipllettfunktionen, die

in Abhängigkeit von der Zahl einfach besetzter Orbitale und der gewünschten Multiplizität auftreten konnten. Sie standen in (4,5) (gerade e^- - Zahl) und (3,4) (ungerade e^- - Zahl) dimensionierten Feldern und folgten aus dem 'branching diagram' (Abb.1, S.7).

Besetzung des Orbitalschemas $\begin{array}{cc} - & - \\ - & - \end{array}$ mit 6 Elektronen zur Konfiguration $1\ 2^3\ 3^2$ ergibt

	$\begin{array}{cc} - & - \\ \uparrow\downarrow & - \\ \uparrow & + \\ & + \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & - \\ \uparrow\downarrow & - \\ + & \uparrow\downarrow \\ & + \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & - \\ + & + \\ \uparrow\downarrow & + \\ & + \end{array}$
MOKEYs	10 1110 1100 00	10 1011 1100 00	10 1110 1010 00
n_Δ	2	2	6
	$\begin{array}{cc} - & + \\ + & + \\ + & \uparrow\downarrow \\ & + \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & \uparrow\downarrow \\ - & \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow & + \\ & + \end{array}$	$\begin{array}{cc} - & \uparrow\downarrow \\ - & \uparrow\downarrow \\ + & \uparrow\downarrow \\ & + \end{array}$
MOKEYs	10 1011 1010 00	10 1110 0011 00	10 1011 0011 00
n_Δ	6	2	2

Abb. 3 Beispiel einer Konfiguration in einem System aus 2 nicht entarteten und 2 doppelt entarteten MO-Sätzen, die durch mehr als ein MOKEY beschrieben wird; zusätzlich ist die Zahl an Slaterdeterminanten mit $M_S = 0$ angegeben, die durch je 1 MOKEY repräsentiert werden.

3.4 Der alte Algorithmus zur Berechnung von CSFs

Um die CSFs für ein Molekül einer nicht - abelschen Gruppe zu erhalten, muß die Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators jeweils in der Basis der Multiplettfunktionen einer Konfiguration aufgestellt werden (Kap.1.1.2). Aus ihr können dann die Eigenfunktionen zu dem vom Benutzer vorgegebenen Eigenwert nach dem SEIGVEC - Verfahren (S.17,18) extrahiert werden.

Da die Elemente des Operators $\mathbf{R}$ zunächst in der Basis der n Slaterdeterminanten einer Konfiguration berechnet werden, muß die $n \cdot n$ Matrix $\mathbf{R}$ in die $m \cdot m$ Matrix $\mathbf{R}'$ transformiert werden, wobei m die Zahl der aus den n Slaterdeterminanten konstruierbaren Multiplettfunktionen mit vorgegebenem Eigenwert $S(S+1)$ ist. Wenn die dafür erforderlichen Transformationskoeffizienten spaltenweise in der rechteckigen $n \cdot m$ Matrix $\mathbf{U}$ enthalten sind, bedeutet das also

$$\mathbf{R}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{R} \mathbf{U} \quad (22)$$

oder ausgeschrieben

$$R'_{ij} = \sum_{kl} U_{ki} U_{lj} R_{kl} \quad (23).$$

Man erkennt aus Gl.23, daß bei ihrer direkten Umsetzung in einen Programmalgorithmus insgesamt $n^2 m^2$ Tripelprodukte berechnet und aufsummiert werden müßten. Bei voller Ausnutzung der derzeitigen Dimensionierungen des SNOSCI - Programms ($n_{\max} = 200$ und $m_{\max} = 80$) beläuft sich das auf 256000000 Terme zur Konstruktion der CSFs einer einzigen Konfiguration.

Es stellt sich aber heraus, daß auf der Basis der im folgenden zu erläuternden Prinzipien bereits ohne Ausnutzung der 'turn - over rule' drastische Vereinfachungen möglich sind. Zur Verdeutlichung sei der in Abb.4 schematisch dargestellte konkrete Fall einer Konfiguration aus drei symmetrieadaptierten MOKEYs, die ihrerseits zu $n = n_1 + n_2 + n_3$ Slaterdeterminanten und daraus zu $m = m_1 + m_2 + m_3$ Multipllettfunktionen Anlaß geben, diskutiert.

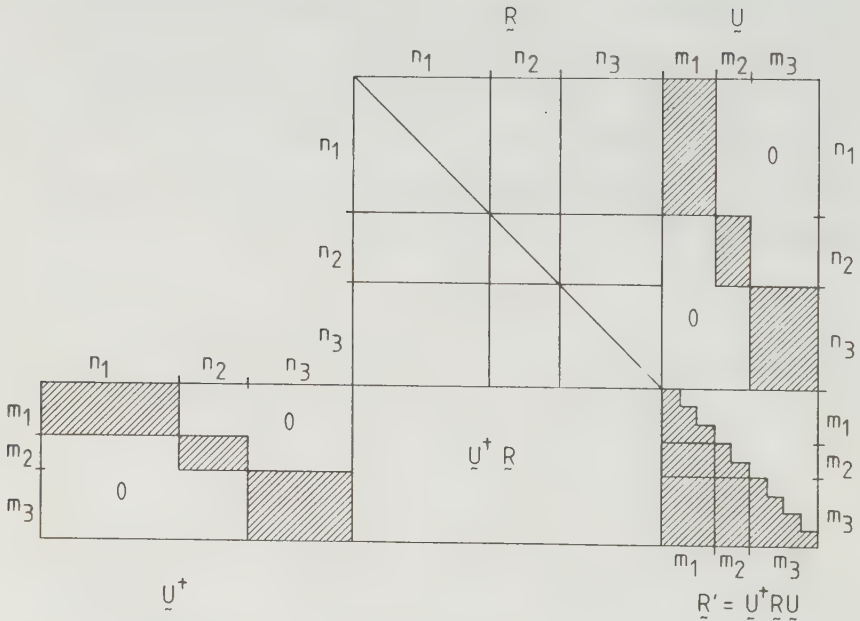


Abb. 4 Schematische Darstellung der Transformation der $n \cdot n$ Matrix R des diskriminierenden Symmetrieoperators in der Determinantenunterbasis einer Konfiguration in die $m \cdot m$ Matrix R' in der entsprechenden Multipllettunterbasis

1. Obwohl der benötigte diskriminierende Symmetriecoperator einer nicht - abelschen Gruppe mit reellen irreduziblen Repräsentationen stets nicht - hermitesch ist¹⁰⁾, ist seine Matrixrepräsentation in einem Unterraum, der von denjenigen Mehrelektronenfunktionen aufgespannt wird, die sich als eine der irreduziblen Repräsentationen der maximalen abelschen Untergruppe¹⁰⁾ transformieren, stets hermitesch, und es ist genau diese Matrix, die nach der gruppentheoretischen Ableitung von Buenker und Peyerimhoff¹⁰⁾ zur Konstruktion von CSFs benötigt wird. Das bedeutet, daß von $\mathbf{R}'$ nur $m(m+1)/2$ Elemente explizit berechnet werden müssen, also etwa das untere Dreieck, wie in Abb.4 durch Schraffierung angedeutet. Gleichzeitig heißt das natürlich, daß auch von $\mathbf{R}$ selbst nur $n(n+1)/2$ Elemente explizit benötigt werden.
2. Da der $\mathbf{S}^2$ -Operator nur Slaterdeterminanten mischen kann, die aus ein und demselben MOKEY hervorgehen, hat die $\mathbf{U}$ -Matrix die in Abb.4 durch Schraffierung angedeutete Blockstruktur; die restlichen Elemente sind null. Ferner sind diejenigen Unterblöcke von $\mathbf{U}$ identisch, die sich auf MOKEYs mit derselben Zahl einfach besetzter Orbitale beziehen. In einem effizienten Algorithmus wird man bestrebt sein, diese speziellen Eigenschaften so auszunutzen, daß weder auf Nullen getestet noch die volle $\mathbf{U}$ -Matrix überhaupt aufgestellt werden muß. Wie das geschieht, wird weiter unten erläutert.
3. Die wichtigste Konsequenz der Blockstruktur von $\mathbf{U}$ und der Hermitizität von $\mathbf{R}$ besteht darin, daß Elemente in den quadratischen Untermatrizen von $\mathbf{R}$ nur zu den Elementen in den dreieckigen Untermatrizen von $\mathbf{R}'$ beitragen können, während die Ele-

mente in den rechteckigen Unterblöcken von $\underline{R}'$ ausschließlich von Beiträgen aus den rechteckigen Unterblöcken in $\underline{R}$ stammen. An Hand der Abb.4 kann man sich leicht von der Richtigkeit dieser Behauptung überzeugen.

Dem dritten Prinzip kann dadurch Rechnung getragen werden, daß man die Elemente der quadratischen Untermatrizen von $\underline{R}$, die sich also auf Slaterdeterminanten aus demselben MOKEY beziehen (Fall A), gesondert von denjenigen behandelt, die in den rechteckigen Untermatrizen von $\underline{R}$ auftreten, sich also auf verschiedene MOKEYs beziehen (Fall B). Im Fall A ist eine weitere Unterteilung in Diagonal- und Nichtdiagonalelemente von $\underline{R}$ vorteilhaft. Die benötigten $\underline{U}$ -Untermatrizen wurden bereits vor Eintritt in die CI-Rechnung durch Lösung des S^2 -Problems für reine Spinproduktfunktionen (s. Kap.3.2) generiert, und zwar für jeden möglichen Fall genau einmal, d.h. ohne Duplikationen. Bei der Implementierung eines effizienten Algorithmus (noch ohne Ausnutzen der 'turn-over rule') hat man also die Aufgabe, die korrekten Schleifengrenzen zu berechnen und unter Benutzung geeigneter 'locator'-Felder die für die Transformation erforderlichen Faktoren im $\underline{U}$ -Vektor zu identifizieren, und zwar dergestalt, daß Nullelemente in der vollen $\underline{U}$ -Matrix oder Duplikate von $\underline{U}$ -Untermatrizen nie adressiert werden. Man wird damit auf einen Algorithmus geführt, der sich formal wie folgt zusammenfassen läßt :

Fall A, $i \geq j$:

$$\begin{aligned}
 R'_{ij} = & \sum_{k=1}^{n_p} U_{[\mu_p + (i' - 1)n_p + k]} U_{[\mu_p + (j' - 1)n_p + k]} R_{v_p + k, v_p + k} \\
 & + \sum_{k=2}^{n_p} \sum_{l(<k)} \{ U_{[\mu_p + (i' - 1)n_p + k]} U_{[\mu_p + (j' - 1)n_p + l]} \\
 & + U_{[\mu_p + (j' - 1)n_p + k]} U_{[\mu_p + (i' - 1)n_p + l]} \} R_{v_p + k, v_p + l} \quad (24)
 \end{aligned}$$

Fall B, $i > j$:

$$R'_{ij} = \sum_{k=1}^{n_p} \sum_{l=1}^{n_q} U_{[\mu_p + (i' - 1)n_p + k]} U_{[\mu_q + (j' - 1)n_q + l]} R_{v_p + k, v_q + l} \quad (25)$$

In diesen Formeln beziehen sich die Indizes p und q auf die MOKEYs. Griechische Indizes identifizieren den Beginn der benötigten Informationen in den relevanten linearen Feldern für ein bestimmtes MOKEY p oder q . Im Falle der Transformationskoeffizienten ist das U -Feld selbst linear, bei den Matricelementen von $\mathbf{R}$ beziehen sich die griechischen Indizes auf die dazugehörigen linearen Felder, die die Slaterdeterminanten für die MOKEYs p und q enthalten. Die gestrichenen Indizes i' und j' erlauben durch parallele Inkrementierung mit den ungestrichenen Indizes i und j das Auffinden des Beginns einer Koeffizientenspalte (siehe Abb.4) für die Multiplettfunktionen i oder j in dem linearen U -Feld. Hierbei ist zu beachten, daß das Inkrementieren eines gestrichenen Index für ein vorgegebenes MOKEY stets von 1 beginnt, während die ungestrichenen Indizes i und j über sämtliche Multiplettfunktionen einer Konfiguration laufen und daher für ein bestimmtes MOKEY nur über den relevanten Teilbereich der

aus diesem MOKEY konstruierbaren Multiplettfunktionen inkrementiert werden.

Wie aus den vorstehenden Erläuterungen in Verbindung mit der schematischen bildlichen Darstellung in Abb.4 hervorgeht, ist es mit diesem Algorithmus in der Tat möglich, unnötige Multiplikationen, insbesondere also die mit dem Faktor Null, ohne Tests zu vermeiden. Eine weitere Ökonomisierung hinsichtlich des Speicherplatzbedarfes kann dadurch erzielt werden, daß die in den Gl.24 und 25 impliziten Operationen in einer partiell invertierten Reihenfolge durchgeführt werden, nämlich so, daß als die am schnellsten variierten Indizes nicht die Determinantenindizes sondern die der Multiplettfunktionen gewählt werden. Für den Fall B bedeutet dies beispielsweise, daß in einer 6-fach geschachtelten Schleifenstruktur die ersten 2 Indizes über die MOKEYs, die nächsten 2 über die Determinanten und erst die letzten 2 über die Multiplettfunktionen laufen. Die Matrix R muß also niemals explizit aufgestellt werden. Vielmehr erfolgt nach jeder Berechnung eines R -Matrizelements sofort die Berechnung seines Beitrags zu allen relevanten Elementen von R' . Nur die letztgenannte Matrix, die eine viel kleinere Ordnung als R selbst aufweist, muß also im Computer zwischengespeichert werden.

3.5 Organisation der Selektion

Unabhängig von der Stufe der CI-Rechnung, auf der Selektionen erwünscht sind (S.21,22), erfolgen sie immer erst, nachdem alle CSFs generiert sind. Damit muß der Datensatz der Superblöcke durch

den selektierten ersetzt werden. Dazu wird jeweils ein Superblock in den Kernspeicher eingelesen und konfigurationsweise jede CSF auf ihre Energiedepression bezüglich der Grundkonfiguration bzw. MR - Basis untersucht. Vor dem Übergang zur nächsten Konfiguration werden alle Determinanten, sowie die Transformationskoeffizienten der selektierten CSFs auf einen neuen Superblock übertragen, für den ein anderer COMMON - Block reserviert ist. Auch die 'locator' - Felder des neuen Superblocks müssen jeweils aus denen des alten abgeleitet werden.

3.6 Die Berechnung von Hamiltonmatrixelementen zwischen CSFs

3.6.1 *Zur Selektion und Störungsrechnung*

In beiden Fällen werden die Diagonalelemente über alle CSFs benötigt und die Nichtdiagonalelemente, die als 'bra' - Funktion alle CSFs erfassen und als 'ket' - Funktion nur die CSFs der Grundkonfiguration bzw. MR - Basis.

Sowohl die Diagonal - als auch die Nichtdiagonalelemente werden superblock - und konfigurationsweise berechnet und auf ein eindimensionales Feld übertragen, das in Einheiten von 512 Elementen auf einen externen Speicher geschrieben wird, bzw. im Fall der Störungsrechnung auf eines, das im Kernspeicher gehalten wird.

3.6.2 Die volle CI - Matrix

Hier müssen nun alle Matricelemente zwischen CSFs berechnet werden, sofern nicht für ein Paar von Konfigurationen ein vorgeschalteter Test ergibt, daß alle Matricelemente zwischen deren CSFs notwendigerweise Null sind (S.31).

Um alle CSF - Paarungen zu erfassen, müssen immer zwei Superblöcke gleichzeitig im Kernspeicher gehalten werden, wofür zwei COMMON - Blöcke zur Verfügung stehen. Die Reihenfolge, in der die Matricelemente berechnet werden, ist grundlegend verschieden von der, in der sie für die Berechnung des niedrigsten Eigenwertes benötigt werden. Daher ist eine Umordnung angeschlossen, die früher schon beschrieben wurde³⁴⁾.

Die Berechnung der Matricelemente ist auf 3 Unterprogramme aufgeteilt, und zwar nach folgenden Gesichtspunkten :

- 1) Es sollen die Matricelemente zwischen den CSFs einer Konfiguration berechnet werden.
- 2) Es sollen die Matricelemente zwischen den CSFs zweier Konfigurationen berechnet werden.
 - a) Beide Konfigurationen sind im gleichen Superblock enthalten;
 - b) die Konfigurationen gehören zu verschiedenen Superblöcken.

Der Algorithmus zur Berechnung der Hamiltonmatricelemente über CSFs ist analog zu dem auf den Seiten 35 - 40 für R' beschriebenen aufgebaut, nur daß jetzt statt der U - Koeffizienten die auf die Determinantenbasis reexpandierten, auf der Platte in Form von Superblöcken abgespeicherten Eigenvektoren von R' zum Einsatz kommen.

4 Für Testzwecke verwendete Systeme

Die zur Kontrolle der Eingriffe in den Programmalgorithmus erforderlichen Testkalkulationen wurden an einer CDC - Rechenanlage CYBER 875 durchgeführt. Um das mit SNOSCI erfaßbare Spektrum möglichst gut abzudecken, wurden verschiedenartige Systeme (Tab.1, S.44) für Berechnungen ausgewählt. Dabei haben die im Tabellenkopf benutzten Namen folgende Bedeutungen :

- ISELECT Die für die Störungsrechnung generierten CSFs sollen selektiert werden (ISELECT = 0) bzw. nicht (ISELECT = 1).
- THRESH1 Die in der ersten Stufe der CI - Rechnung generierten CSFs (zur Grundkonfiguration (einfach und) doppelt angeregt) sollen mit dem Wert von THRESH1 als Schwellenwert selektiert werden.
- ISTAGE2 Zusätzlich zur Grundkonfiguration sollen in einer zweiten Stufe der CI - Rechnung die Konfigurationen von weiteren ISTAGE2 CSFs als Referenzkonfigurationen verwendet werden.
- THRESH2 Die in der zweiten Stufe der CI - Rechnung generierten CSFs (zu obigen Referenzkonfigurationen einfach und doppelt angeregt) sollen mit dem Wert von THRESH2 als Schwellenwert selektiert werden.

In der ersten Spalte von Tab.1 findet sich die Bezeichnung, unter der das jeweilige System später geführt wird. Die räumliche Symmetrie der Systeme I bis X läßt sich durch nicht - abelsche Punktgruppen beschreiben, die der Systeme XI bis XVII durch abelsche.

Tabelle 1

Eine Auswahl der Moleküle, Molekülzustände und Steuerparameter, die zu Berechnungen für Testzwecke mit SNOSCI verwendet wurden.

Symbol	Molekül	Symmetrie	Zustand	ISELECT	THRESH1	ISTAGE2	THRESH2
I	CH ₄	T _d	¹ A ₁	-	0.0	0	-
II	CH ₄	T _d	¹ A ₁	volle Valenzschalen-CI-Rechnung			
III	CH ₄ ²⁺	T _d	³ T ₂	1	0.0	2	0.0
IV	CH ₄ ²⁺	T _d	³ T ₂	0	0.00005	2	0.001
V	C ₂ H ₆ stag.	D _{3d}	¹ A _{1g}	-	0.0	1	0.0
VI	C ₂ H ₆ stag.	D _{3d}	⁵ A _{1g}	0	0.00005	2	0.001
VII	C ₂ H ₆ ⁺ stag.	D _{3d}	⁶ E _u	1	0.00005	3	0.001
VIII	C ₄ H ₄ quadr.	D _{4h}	⁹ A _{2g}	1	0.00005	1	0.001
IX	N ₂	D _{∞h}	³ Π _g	volle Valenzschalen-CI-Rechnung			
X	C ₆ H ₆	D _{6h}	¹ A _{1g}	-	0.0	1	0.0
XI	C ₅ H ₅ N	C _{2v}	¹ A ₁	0	0.0005	0	-
XII	C ₂ H ₄	D _{2h}	¹ A _g	-	0.0	4	0.001
XIII	C ₂ H ₄ ⁺	D _{2h}	⁴ A _u	0	0.0	2	0.001
XIV	C ₄ H ₄ recht.	D _{2h}	¹ B _{1g}	1	0.0	0	-
XV	C ₄ H ₄ recht.	D _{2h}	⁷ B _{1g}	1	0.0	0	-
XVI	C ₄ H ₄ ⁺ recht.	D _{2h}	² B _{2u}	0	0.00005	1	0.001
XVII	C ₄ H ₄ ⁺ recht.	D _{2h}	⁶ A _g	1	0.00005	1	0.001

Es ist mit den bisher zur Verfügung stehenden SNOSCI - Versionen nicht möglich, die Grundzustandsenergie von Pyridin (XI) auf dem einfachsten Weg, der im Programm vorgesehen ist, zu ermitteln, da die für einen totalsymmetrischen Singulettzustand durchgeführte restricted HF - Rechnung nicht konvergiert. Als Konsequenz daraus müssen ANOs berechnet werden und für die CI - Rechnung bezüglich der Grundkonfiguration einfach und doppelt angeregte Konfigurationen berücksichtigt werden. Dies hat einen enormen Anstieg der Rechenzeit zur Folge, so daß die vom Leibniz - Rechenzentrum München für einen Rechenauftrag maximal zur Verfügung gestellte Zeit von 4104 sec mit den älteren Programmversionen überschritten wird, wenn nicht eine Selektion der CSFs durchgeführt wird.

Einige mißglückte Testrechnungen für Zustände hoher Multiplizität - in diesem Fall erfolgt ja automatisch eine Störungsrechnung - zeigten, daß es unbedingt notwendig ist, die resultierenden Orbitale (speziell die ANOs) auf zufällige Entartungen zu überprüfen, um unvorhersagbar unsinnige Resultate zu vermeiden, und gegebenenfalls einen Abbruch der Rechnung mit entsprechender Information des Benutzers herbeizuführen. Dies gilt bei Molekülen abelscher Symmetrie sobald überhaupt Entartung auftritt, bei Molekülen nicht - abelscher Symmetrie dagegen erst bei 4 - facher Entartung. In mehreren Fällen war es jedoch möglich, derartige - auf zu geringem Informationsgehalt der Hamiltonmatrix des Störoperators beruhende - Entartungen der ANOs zu beseitigen, indem die Selektion der CSFs bei der Störungsrechnung unterdrückt wurde. Grundsätzlich ist bei der Berechnung von Zuständen hoher Multiplizität zu berücksichtigen, daß nur sehr wenige Konfigurationen für die CI - Rechnung benutzt wer-

den können, da die derzeitigen Programmlimitierungen nicht mehr als 8 einfach besetzte Orbitale in den Slaterdeterminanten erlauben. Daher ist die Aussagekraft solcher Rechnungen hinsichtlich der Energie der angeregten Spezies begrenzt.

Eine Zusammenfassung der im weiteren wesentlichen Daten, die für die genannten Systeme mit der SNOSCI-Version erhalten wurden, die den Algorithmus zur Anwendung der 'turn-over rule' noch nicht enthält, ist in Tab.2 zu finden. Die Vorabberechnung der S^2 -Eigenfunktionen in der Basis von 'principal case'-Spinproduktfunktionen sowie die Verwendung der entsprechenden Determinanten für die weitere Rechnung sind bereits implementiert. Die Bedeutung der im Tabellenkopf verwendeten Kürzel sei im folgenden kurz erklärt.

m_{PTWF}	Zahl der für die Störungsrechnung generierten CSFs
n_{PTWF}	Zahl der für die Störungsrechnung verwendeten CSFs (bei ISELECT = 0 gilt $n_{PTWF} < m_{PTWF}$)
m_{CI1}	Zahl der in der 1. Stufe der CI-Rechnung generierten CSFs
n_{CI1}	Zahl der gemäß dem Wert von THRESH1 auf der 1. Stufe der CI-Rechnung selektierten CSFs
m_{CI2}	Zahl der in der 2. Stufe der CI-Rechnung generierten CSFs für ISTAGE2 > 0
n_{CI2}	Zahl der gemäß dem Wert von THRESH2 auf der 2. Stufe der CI-Rechnung selektierten CSFs
H_{IJ}	Zahl der nicht verschwindenden Matrixelemente der vollen Hamiltonmatrix über CSFs (ein Schwellenwert von 10^{-8}eV wird im Programm benutzt.)
t_1	Rechenzeit für das Generieren von CSFs in sec

Tabelle 2 Resultate, die mit SNOSCIJ für die Systeme I bis XVII erhalten wurden.

System	m _{PTWF}	n _{PTWF}	n _{CI1}	n _{CI1}	n _{CI2}	n _{CI2}	H _{IJ}	t ₁	t ₂	t ₃	t _g
I	-	-	12	12	-	-	67	0.149	-	0.208	1.142
II	-	-	104	104	-	-	2809	4.753	-	15.434	24.768
III	127a)	127	127a)	127	1a)	1	6760	2.093	-	3.148	10.200
IV	127a)	33	127a)	90	1a)	0	3540	2.057	0.809	1.976	7.011
V	-	-	128	128	1179	1179	169167	58.660	-	610.895	745.810
VI	1084a)	54	1086a)	435	655a)	177	41389	36.964	18.042	56.593	133.115
VII	920a)	920	921	429	1791	430	76464	16.472	6.298	36.917	90.814
VIII	175	175	175	147	345	82	3092	35.699	1.513	4.992	472.743
IX	-	-	164	164	-	-	6704	0.491	-	1.402	3.078
X	-	-	1279	1279	3337b)	3337	458315	173.042	-	1576.736	2009.802
XI	6343	187	6343	2920	-	-	340469	368.312	41.254	900.290	1873.370
XII	-	-	119	119	700	480	38356	3.332	4.611	42.138	58.421
XIII	339	65	339	339	492	321	52316	3.403	1.214	10.567	24.147
XIV	1634	1634	1634	1634	-	-	204440	35.226	-	124.160	241.793
XV	1855b)	1855	1874	1874	-	-	232432	77.985	-	53.518	305.141
XVI	4043a)	153	4043a)	2742	3459	854	716767	89.712	39.201	376.459	659.734
XVII	1333	1333	1333	784	1181	322	62988	140.674	3.932	38.979	270.278

a) in einigen Fällen wurden mit dem Promotionsalgorithmus von SNOSCIJ nicht alle möglichen Konfigurationen erhalten. Dieser Fehler wurde später eliminiert.

b) die maximale Zahl an Superblöcken, die auf dieser Stufe berücksichtigt werden können, wurde vorzeitig erreicht.

t_2	Rechenzeit für die Selektion von CSFs in sec
t_3	Rechenzeit für das Aufstellen der vollen Hamiltonmatrix über CSFs in sec
t_g	gesamte Rechenzeit in sec

5 Die Theorie der 'turn - over rule'

Die 'turn - over rule' wird sehr häufig zitiert in Arbeiten, die sich mit der Entwicklung effizienter Algorithmen zur Berechnung von Matrixelementen zwischen spinadaptierten Mehrelektronenfunktionen beschäftigen. Die aufgeführten Publikationen⁴⁰⁾ sollen nur eine Auswahl derer sein, die sich auf sie beziehen, ohne eine Hilfe bei dem Versuch zu bieten, die praktische Einsetzbarkeit obiger Regel zu ermitteln. In den meisten wird als Referenz eine Arbeit von P. - O. Löwdin³⁶⁾ genannt, in der die 'turn - over rule' definiert wird als

$$\langle F\phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | F^\dagger \phi_2 \rangle \quad (26).$$

Ich verwende hier die von Löwdin benutzten Symbole, die nicht in jedem Fall die sonst in dieser Arbeit übliche Bedeutung haben müssen.

Die Aussage der 'turn - over rule' ist eigentlich trivial und liest sich nach Umschreiben der Dirac'schen Matrixformulierung auf Integrale als

$$\int (F\phi_1)^* \phi_2 \, d\tau = \int \phi_1^* F^\dagger \phi_2 \, d\tau \quad (27).$$

Auflösen der Klammer auf der linken Seite von Gl.27 ergibt

$$\int (F\phi_1)^* \phi_2 \, d\tau = \int \phi_1^* F^* \phi_2 \, d\tau \quad (28)$$

und damit die rechte Seite von Gl.27.

Löwdin nutzt die 'turn - over rule' in einem Beispiel aus, um Hamiltonmatrixelemente über projizierte Funktionen zu vereinfachen. Die wesentlichen Schritte sind dabei folgende:

Eine Funktion ψ , die simultane Eigenfunktion der Operatoren $\mathbf{H}$ und $\mathbf{A}$ ist, wird in Basisfunktionen f expandiert nach

$$\psi = \sum_l c_l f_l \quad (29).$$

Da ψ definitionsgemäß eine Eigenfunktion von $\mathbf{A}$ ist, ist sie auch Eigenfunktion eines der zu $\mathbf{A}$ gehörenden Projektionsoperatoren $\mathbf{O}_k$

$$\mathbf{O}_k \psi = \psi \quad (30).$$

Einwirkung von $\mathbf{O}_k$ auf beide Seiten von Gl.29 ergibt

$$\psi = \sum_l (\mathbf{O}_k f_l) c_l \quad (31).$$

Mit der Definition $\Theta_{kl} = \mathbf{O}_k f_l$ läßt sich ψ also auch schreiben als Linearkombination der projezierten Funktionen Θ_{kl}

$$\psi = \sum_l c_l \Theta_{kl} \quad (32).$$

Diese Funktionen Θ_{kl} sind i.a. Linearkombinationen der Basisfunktionen f_l .

Die zur Berechnung des Energieerwartungswertes zu ψ benötigten Integrale lauten unter Verwendung von Gl.29 bzw. 32

$$\langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle f_m | \mathbf{H} | f_n \rangle \quad (33)$$

bzw.

$$\langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle = \sum_p \sum_q c_p^* c_q \langle \Theta_{kp} | \mathbf{H} | \Theta_{kq} \rangle \quad (34).$$

Für einen Term der Summe in Gl.34 gilt

$$\langle \Theta_{kp} | H | \Theta_{kq} \rangle = \langle O_{kf_p} | H | O_{kf_q} \rangle \quad (35),$$

was sich unter Ausnutzen der 'turn-over rule' und der Idempotenz von Projektionsoperatoren ($O_k^2 = O_k$) umformen läßt zu

$$\langle \Theta_{kp} | H | \Theta_{kq} \rangle = \langle f_p | H | \Theta_{kq} \rangle \quad (36).$$

Damit reduziert sich die in Gl.35 implizit enthaltene Doppelsumme auf eine Einfachsumme, und da die Zahl der linear unabhängigen Θ_{kl} i.a. kleiner ist als die der f_l , enthält die Summe in Gl.34 normalerweise weniger Elemente als die in Gl.33. Damit erlaubt die 'turn-over rule' eine effizientere Berechnung von Matrixelementen zwischen Funktionen, die als Expansionen in eine Basis projizierter Funktionen geschrieben werden.

Der für quantenchemische Rechnungen relevante Projektionsoperator ist der hermitesche Spinprojektionsoperator

$$P_S = \frac{\prod_{\Sigma+S} (S^2 - \Sigma(\Sigma+1))}{\prod_{\Sigma+S} (S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1))} \quad (37),$$

der aus Slaterdeterminanten gleicher S_z -Quantenzahl alle Multiplettfunktionen mit einem S^2 -Eigenwert von $\hbar^2 S(S+1)$ bestimmt. Daher ist die 'turn-over rule' zur Vereinfachung der Berechnung von Hamiltonmatrixelementen über Multiplettfunktionen geeignet.

Der Einsatz des von Löwdin abgeleiteten Ausdrucks (36) ist limitiert auf explizit nach dem Projektionsoperatorformalismus erhaltene Multiplettfunktionen. Aus diesem Grund entwickelte Davidson³⁷⁾ eine allgemeinere Formel zum Einsatz der 'turn-over rule' für die Berechnung von Matrixelementen über Multiplettfunktionen, die unabhängig ist von der Vorgehensweise zur Ermittlung der Multiplettfunktionen. Auch hier seien die wichtigsten Schritte der Ableitung wiedergegeben, wobei die Symbole, sofern sie nicht im folgenden definiert werden, die in dieser Arbeit übliche Bedeutung haben.

Eine gemäß Gl.10 (S.7) geschriebene Mehrelektronenfunktion ψ_j , die sich auf einen Satz von Determinanten mit k doppelt und l einfach besetzten Orbitalen bezieht, ist dann eine Eigenfunktion des S^2 -Operators, wenn der aus den einfach besetzten Orbitalen resultierende Spinanteil

$$\lambda_j = \sum_i U_{ij} \lambda_{i,1}(1) \dots \lambda_{i,l}(l) \quad (38)$$

der Funktion ψ_j die Bedingungen

$$S_l^2 \lambda_j = \hbar^2 S(S+1) \lambda_j \quad (39)$$

und

$$S_{z,l} \lambda_j = M_S \lambda_j \quad (40)$$

erfüllt, wobei S_l definiert ist als

$$\vec{S}_l = \sum_{i=1}^l \vec{S}(i) \quad (41).$$

Die Einwirkung des Spinprojektionsoperators P_I für 1 Elektronen in einen durch die Quantenzahlen S und M_S charakterisierten Zustand auf alle T Produkte

$$\lambda_i = \prod_{k=1}^I \lambda_{i,k}(k) \quad (42),$$

die im Determinantensatz Δ_i auftreten können, gemäß

$$P_I \lambda_i = \lambda_i' \quad (43),$$

liefert R linear unabhängige λ_i' , wobei R i.a. kleiner ist als T . Werden die λ_i so sortiert, daß die Elemente λ_1' bis λ_R' die linear unabhängigen Projektionen sind, läßt sich Gl.38 umschreiben zu

$$\lambda_j = \sum_{i=1}^R B_{ij} P_I \lambda_i \quad (44).$$

Ein Weg, diejenigen λ_i zu erkennen, die zu linear unabhängigen λ_i' führen, sei im folgenden beschrieben.

1. Die Spinproduktfunktionen λ_i werden als 'principal case' - Funktionen⁴¹⁾ angesetzt, d.h. für sie gilt $M_S = S$.
2. Sie werden graphisch durch sog. 'path diagrams'⁴²⁾ wiedergegeben.

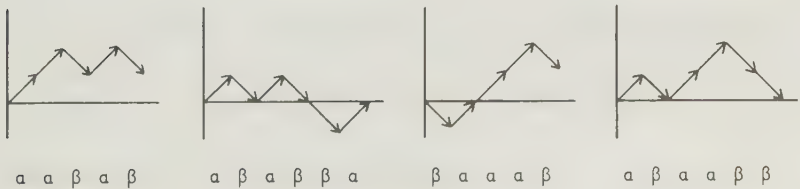


Abb. 5 Beispiele zur graphischen Veranschaulichung von Spinproduktfunktionen

3. Es werden diejenigen als λ_1 bis λ_R genommen, die zu positiven 'path diagrams' gehören. In Abb.5 wären dies die Funktionen 1 und 4.

Statt nur die Spinanteile zu betrachten, lassen sich auch die Slaterdeterminanten selbst benutzen, und man erhält mit $N = 2k + 1$

$$\psi_i' = P_N \Delta_i \quad (45),$$

wobei ψ_i' diejenige Funktion ψ ist, die aus den λ_i' gebildet wird.

Außerdem ist ψ_j selbst eine Eigenfunktion des Projektionsoperators, d.h.

$$P_N \psi_j = \psi_j \quad (46).$$

Ein Matrixelement des Hamiltonoperators über Multiplettfunktionen ist nach Expansion in die Determinantenbasen I und J eine Summe aus $T_I \cdot T_J$ Elementen.

Unter Verwendung von Gl.44 kann man ansetzen

$$\langle \psi_{j,I} | H | \psi_{q,J} \rangle = \sum_{i=1}^{R_I} B_{ijI}^* \langle \psi_{i,I} | H | \psi_{q,J} \rangle \quad (47).$$

Für einen Term der Summe in Gl.47 erhält man mit Gl.45

$$\begin{aligned} \langle \psi_{i,I} | H | \psi_{q,J} \rangle &= \langle P_N \Delta_{i,I} | H | \psi_{q,J} \rangle \\ &= \langle \Delta_{i,I} | H | P_N \psi_{q,J} \rangle \quad ('turn-over rule') \\ &= \langle \Delta_{i,I} | H | \psi_{q,J} \rangle \quad (\text{aus Gl.46}) \quad (48). \end{aligned}$$

Damit wird Gl.47 zu

$$H_{jI,qJ} = \sum_{i=1}^{R_I} B_{ijI}^* \sum_{m=1}^{T_J} U_{mqJ} \langle \Delta_{i,I} | H | \Delta_{m,J} \rangle \quad (49).$$

Somit sind nur noch $R_I \cdot T_J$ Summanden für ein Matricelement zu berechnen, vorausgesetzt die Koeffizienten B_{ijI} sind bekannt. Der Vorteil von Gl.49 gegenüber anderen Ableitungen zum Einsatz der 'turn - over rule' ist, daß in ihr keine bestimmte Art, die Koeffizienten U_{mqJ} zu ermitteln, impliziert ist.

Die Koeffizienten B_{ij} lassen sich wieder in der Basis von Spinproduktfunktionen einfach ableiten. Für $\langle \lambda_q | \lambda_j \rangle$ gilt mit Gl.44

$$\langle \lambda_q | \lambda_j \rangle = \sum_i B_{ij} \langle \lambda_q | P_1 \lambda_i \rangle \quad (50);$$

mit der 'turn - over rule' und aus

$$P_1 \lambda_q = \lambda_q \quad (51)$$

ergibt sich

$$\langle \lambda_q | P_1 \lambda_i \rangle = \langle \lambda_q | \lambda_i \rangle \quad (52).$$

Da für λ_q analog zu Gl.38 und 42 gilt

$$\lambda_q = \sum_i U_{iq} \lambda_i \quad (53),$$

wird Gl.50 zu

$$\langle \lambda_q | \lambda_j \rangle = \sum_i B_{ij} U_{iq}^* \quad (54).$$

Ausnutzen der Tatsache, daß die gemäß Gl.38 definierten Funktionen orthonormal sind, und die Annahme reeller Expansionskoeffizienten U

ergibt

$$\underline{B} = (\bar{U}^T)^{-1} \quad (55),$$

wobei $\bar{U}$ nur den R·R Unterblock der gesamten T·R $\underline{U}$ -Matrix enthält.

6 Das Implementieren der 'turn - over rule'

6.1 Das neue Konzept zur Berechnung von Spineigenfunktionen

Wie in Kap.3.2 erwähnt, wurden bisher unabhängig von der gewünschten Multiplizität immer Spinproduktfunktionen und damit auch Slaterdeterminanten mit der Spinquantenzahl $M_S = 0$ (gerade e^- -Zahl) bzw. $M_S = +1/2$ (ungerade e^- -Zahl) benutzt.

Ein Implementieren der 'turn - over rule' nach dem von Davidson³⁷⁾ vorgeschlagenen Formalismus macht jedoch die Verwendung von 'principal case' - Determinanten zwingend, d.h. von Determinanten, deren S_z -Komponente gleich der gewünschten Gesamtspinquantenzahl ist.

Folgende Vorgehensweise wurde entwickelt :

1. Wie früher auch wird die Mindestzahl $e_{\min}$ an Faktoren in den Spinproduktfunktionen aus der eingegebenen Multiplizität berechnet, $e_{\min} = 2S$.
2. Daraus wird die Quantenzahl S und der Eigenwert $S(S+1)$ bestimmt.
3. Alle möglichen Spinproduktfunktionen aus $e = e_{\min}$ Faktoren mit einer S_z -Komponente $M_S = S$ werden generiert. Dazu muß die Zahl der β -Funktionen gemäß $n_\beta = (e - (2S+1) + 1)/2$ in einer Integerdivision bestimmt werden.
4. Die Indizes der linear unabhängigen Spinproduktfunktionen innerhalb des eben generierten Funktionensatzes werden ermittelt und gespeichert.
5. Die Matrix des S^2 -Operators in der Basis obiger Spinprodukt-

funktionen wird aufgestellt; die Eigenvektoren zum vorgegebenen Eigenwert werden extrahiert.

6. Aus dem entsprechenden U_e -Feld (S.30) werden die zu den linear unabhängigen Funktionen gehörenden Zeilen extrahiert; die so gebildete quadratische Matrix wird transponiert und invertiert und enthält nun die für die Anwendung der 'turn-over rule' benötigten B -Koeffizienten.
7. e wird um 2 inkrementiert und die Schleife ab Punkt 3 mit neuem e wiederholt.
8. e kann maximal den Wert 8 annehmen.

Die verschiedenen Felder zur Speicherung der B -Koeffizienten sind analog zu den U_e -Feldern angelegt und werden später ebenfalls als ein Feld ($B(876)$) behandelt (S.33).

$B0(1,1)$	$B2(1,1)$	$B4(3,3)$	$B6(9,9)$	$B8(28,28)$
$B1(1,1)$	$B3(2,2)$	$B5(5,5)$	$B7(14,14)$	

Die Speicherung der in Punkt 4 ermittelten Indizes erfolgt in die e -te Zeile des Feldes $LABEL(8,28)$. Da die Zahl der Spinproduktfunktionen, die aus e Faktoren gebildet werden können, nun nicht mehr konstant ist, wird sie während des Generierens durch Inkrementieren eines Zählers in den betreffenden Schleifen ermittelt und in einem Feld der Länge 8 ($NNSF(8)$) gespeichert. Entsprechendes gilt für die Zahl der Multiplettfunktionen, die sich natürlich weiterhin aus dem 'branching diagramm' (Abb.1, S.7) ergibt, die aber nun für die jeweils aktuelle Rechnung automatisch als Zahl der linear unabhängigen Spinproduktfunktionen anfällt und daher zu diesem Zeitpunkt in ein zweites Feld der Länge 8 ($NNMF(8)$) eingespeichert wird.

Wie im Programm zu einem bestimmten e -Wert alle Spinproduktfunktionen mit $M_S = S$ generiert werden, ist aus nachstehendem Teil - listing ersichtlich.

```

      NSF = 0
      A = MASK(NSPIN)
      GOTO (10,20,30,40), NBETA
30   DO 35 I=3,NSPIN
      II = I - 1
      B1 = SHIFT(MASK(1),61-I)
      DO 35 J=2,II
      JJ = J - 1
      B2 = B1 .OR. SHIFT(MASK(1),61-J)
      DO 35 K=1,JJ
      NSF = NSF + 1
35   KEY(NSF) = XOR(A,(B2 .OR. SHIFT(MASK(1),61-K)))

```

Abb. 6 Generieren von Spinproduktfunktionen; verwendete Symbole :
 Worte mit A oder B = definiert als Integerzahlen;
 KEY = Spinproduktfunktion; NSPIN = e ; NBETA = n_β ;
 NSF = Zähler der Spinproduktfunktionen.

6.2 Das Ermitteln der CSFs für nicht - abelsche Gruppen

Die in Kap.3.4 geschilderte Berechnung der Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators in der Multipllettbasis jeweils einer Konfiguration läßt sich durch Ausnutzen der 'turn - over rule' verkürzen. Dies ist möglich, da bei der durch Buenker und Peyerimhoff¹⁰⁾ vorgeschlagenen Vorgehensweise diese Matrix jeweils hermitesch ist.

Um die im weiteren angegebenen Gleichungen überschaubar zu gestalten, entschied ich mich an einigen Stellen für Kurzsymbole, deren Bedeutung der Tabelle 3 (S.61) entnommen werden kann. Für die zur Definition verwendeten Zeichen gilt (vgl. z.T. S.39):

- die Indizes p und q beziehen sich auf MOKEYs, die zu n Determinanten und m Multiplottfunktionen Anlaß geben;
- k und l stehen für Determinanten, i und j für Multiplottfunktionen;
- griechische Indizes identifizieren den Beginn der benötigten Informationen in den relevanten linearen Feldern;
- die gestrichenen Indizes i' und j' gelten nur innerhalb des jeweils vorgegebenen MOKEYs.

Bei der Verwendung von Tabelle 3 ist zu beachten, daß

- a) in den Ausdrücken für $s_{k(l)p}$ und $v_{k(l)p}$ LABEL($e_p, k(l)$) statt $k(l)$ eingesetzt werden muß, falls $k(l)$ ein Zähler der linear unabhängigen Determinanten ist;
- b) in den Ausdrücken für $r_{k(l)p}$ und $w_{k(l)p}$ $k(l)$ durch den Index der Spalte des Feldes LABEL ersetzt werden muß, in deren e_p -ter Zeile der Wert von $k(l)$ steht, wenn $k(l)$ kein Zähler der linear unabhängigen Determinanten ist.

Im neuen Algorithmus werden jedoch neben den auf S.33 aufgeführten Informationen zu jedem MOKEY p noch drei weitere benötigt : Die Maximalzahl an Determinanten (N_p) und an Multiplottfunktionen (M_p) mit gleichem Spinverhalten, die aus dem MOKEY gebildet werden können; die Indexbasis κ_p der zugehörigen B - Koeffizienten. Diese Werte hängen nur von der Zahl e der einfach besetzten Orbitale ab, die ebenfalls benötigt wird, um auf die Indizes der linear unabhängigen Determinanten in dem Feld LABEL zugreifen zu können.

Tabelle 3 Bedeutung der in den Gleichungen 56, 57 und 63 - 66
sowie den Abbildungen 7 und 11 verwendeten Indizes

Index	Bedeutung	formelmäßige Wiedergabe
r_{kpi}	Index des B - Koeffizienten der k - ten linear unabhängigen Determinante des p - ten MOKEYs für die i - te Multiplettfunktion	$r_{kpi} = \kappa_p + (i' - 1)M_p + k$
s_{kpi}	Index des U - Koeffizienten der k - ten Determinante des p - ten MOKEYs in der i - ten Multiplettfunktion	$s_{kpi} = \mu_p + (i' - 1)N_p + k$
v_{kp}	Index der k - ten Determinante des p - ten MOKEYs im linearen Feld aller Determinanten	$v_{kp} = v_p + k$
w_{kp}	Index der k - ten linear unabhängigen Determinante des p - ten MOKEYs im linearen Feld aller Determinanten; zu seiner Bestimmung muß jedoch erst aus dem Feld LABEL (Kap.6.1) der Index dieser Determinante innerhalb aller Determinanten des p - ten MOKEYs extrahiert werden.	$w_{kp} = v_p + \text{LABEL}(e_{p,k})$

e	N	M	κ
1	1	1	0
2	2	1	1
3	3	2	1
4	6	3	2
5	10	5	5
6	20	9	11
7	35	14	30
8	70	28	92
0	1	1	0

Sie können entweder zu jedem MOKEY separat gespeichert werden (SNOSCIK und Folgeversionen) oder über das Speichern von e zu jedem MOKEY aus den 3 Feldern MDET(8), MMULT(8) und NBASE2(8), die ihre Werte über DATA - Anweisungen erhalten, extrahiert werden (NSNOSCI, ASNOS20, ASNOS30). Jedoch ist dann bei jedem Zugriff auf diese Felder eine Sonderbehandlung für den Fall $e = 0$ vorzusehen.

Der Algorithmus unterscheidet wie früher schon die beiden Fälle

- die Multipllettfunktionen i und j setzen sich aus denselben Determinanten zusammen;
- sie bestehen aus den Determinanten verschiedener MOKEYs.

Im Fall b) wird, falls $m_q \cdot n_p < m_p \cdot n_q$ nach (56) vorgegangen, sonst nach (57).

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^{n_p} \sum_{l=1}^{m_q} B_{rlqj} U_{skpi} R_{vkp} w_{lq} \quad (56)$$

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^{m_p} \sum_{l=1}^{n_q} B_{r_kpi} U_{slqj} R_{vlq} w_{kp} \quad (57)$$

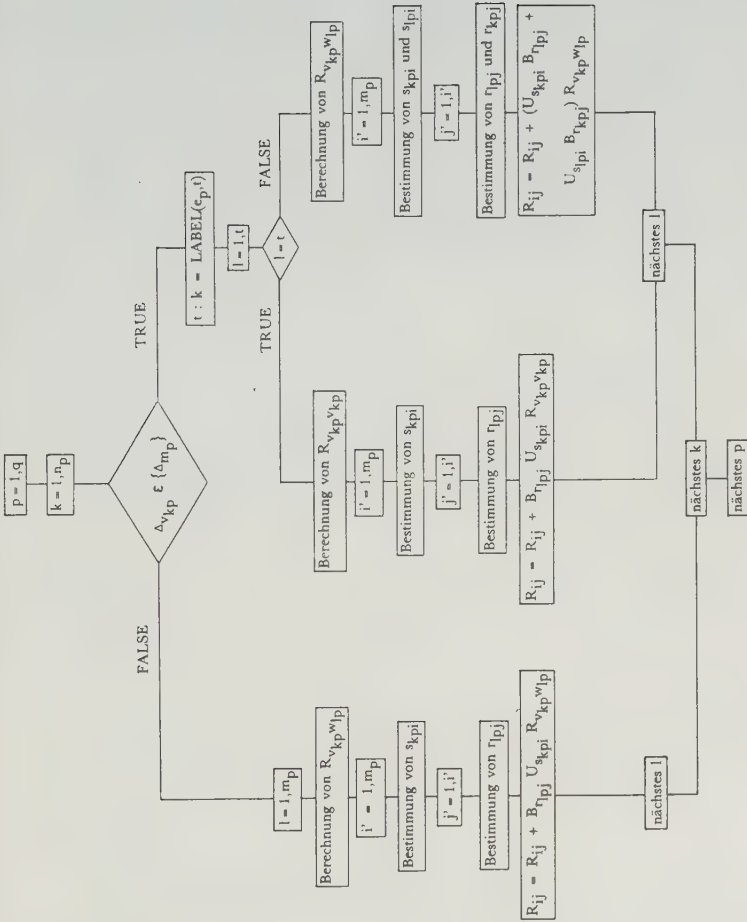


Abb. 7 Flußdiagramm zur Berechnung von Matrixelementen des diskriminierenden Symmetrieeoperators zwischen Multiplettfunktionen, die sich aus demselben Orbitalbesetzungsschema (MOKEY) ableiten, bei Anwendung der 'turn-over rule'. Die äußerste Schleife erfaßt jeweils die q MOKEY's, die diejenige Konfiguration charakterisieren, in deren Multiplettbasis die Matrix des 'diskriminierenden' Symmetrieeoperators $\mathbf{R}$ gerade aufgestellt werden soll.

Würde man im Fall a) ($p = q$) ebenfalls nach einer der obigen Gleichungen verfahren, würde immer, wenn die Determinante k in Gl.56 zu den linear unabhängigen Determinanten gehört, unnötigerweise das zu $R_{v_{kp}w_{lq}}$ identische Matrixelement $R_{w_{lq}v_{kp}}$ zu einem anderen Zeitpunkt der Summation ebenfalls berechnet werden, falls gilt $v_{kp} \neq w_{lq}$. Daher ist hier eine dreigeteilte Vorgehensweise implementiert, die im Flußdiagramm von Abbildung 7 veranschaulicht ist.

Die Expansionskoeffizienten der CSFs in der Multiplettbasis werden dann wie früher durch Behandeln der R -Matrix nach dem SEIGVEC - Formalismus gewonnen und anschließend in die Determinantenbasis expandiert.

6.3 Das Berechnen von Hamiltonmatrixelementen im Fall abelscher Gruppen

Da bei Molekülen abelscher Symmetrie die letzte Stufe des Ausblockens der Hamiltonmatrix mit der Konstruktion spinadaptierter Mehrelektronenfunktionen, d.h. Multiplettfunktionen, erreicht ist (Kap.1.1.2), kann hier die 'turn - over rule' bei der Ermittlung der H -Matrix genauso zur Verkürzung der Rechenzeit eingesetzt werden, wie für Moleküle nicht - abelscher Symmetrie bei der Berechnung der R -Matrix. Nur müssen nun einige Informationen nicht nur für die Dauer der Behandlung einer Konfiguration bekannt sein, sondern sie müssen Bestandteil der Superblöcke werden.

Da, wie bereits erwähnt, bei abelscher Symmetrie jede Konfiguration durch ein MOKEY beschrieben wird, können Informationen zu MOKEYs als Informationen zu Konfigurationen gespeichert werden. Dabei handelt es sich jeweils um die Zahl linear unabhängiger Determinanten (LDEREL) und die Zahl einfach besetzter Orbitale (LBIT) in zwei weiteren 'locator' - Feldern der Länge 60. Die Anwendung der 'turn - over rule' erfordert die B - Koeffizienten, die in einem Feld der Länge 2000 (BCOEFF) gespeichert werden, und das zugehörige 'locator' - Feld für die jeweilige Indexbasis (LBCOEFF). Hierfür gilt

$$\rho_i = \sum_{j=1}^{(i-1)} m_{\Delta,j} n_{\psi,j} \quad \rho_1 = 0 \quad (58).$$

mit m_{Δ} = Zahl der linear unabhängigen Determinanten

Daß die Überspeicherung dieser zusätzlichen Daten bei jeder Selektion ebenfalls integriert werden mußte, versteht sich von selbst.

Die Programmierung der 6 Unterprogramme, die Hamiltonmatrizelemente über CSFs berechnen, nämlich HAMREF, CSFDIAG, HAMRTGL, HAMRTG1, HAMRTG2, und HAMTRGL, ähnelt stark der des Unterprogramms SYMMAT, das im nicht - abelschen Fall die R - Matrix jeweils einer Konfiguration ermittelt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Programmierung der einzelnen Routinen unterschiedlich sein muß, je nachdem ob die CSFs a und b aus derselben oder aus verschiedenen Konfigurationen stammen.

Der erste Fall trifft auf alle Matricelemente zu, die in HAMREF (H - Matrix der Grundkonfiguration oder jeweils einer der MR - Konfigurationen), CSFDIAG (nur Diagonalelemente H_{aa} jeweils einer

Konfiguration) und HAMTRGL (unteres Dreieck der H -Matrix jeweils einer Konfiguration) berechnet werden, der zweite auf alle, die in HAMRTGL (rechteckiger Nichtdiagonalblock von H -Elementen zwischen der Grundkonfiguration oder jeweils einer der MR-Konfigurationen und einer der übrigen Konfigurationen) und HAMRTG1 bzw. HAMRTG2 (rechteckiger Nichtdiagonalblock von H -Elementen zwischen zwei verschiedenen Konfigurationen) bestimmt werden.

Die Aufteilung in zwei Routinen HAMRTG1 und HAMRTG2 hat rein technische Gründe :

In HAMRTG1 stehen die Informationen zu den beiden Konfigurationen in verschiedenen Superblöcken, in HAMRTG2 dagegen befinden sie sich im gleichen Superblock. Durch die Aufteilung auf zwei Routinen findet sich die erforderliche Verzweigung nicht in dem für jede Konfigurationenpaarung wieder abzuarbeitenden Programmteil sondern in dem nur für jede Superblock - Paarung wieder benötigten.

In den drei letztgenannten Routinen ist nur für jede Konfigurationenpaarung zu entscheiden, von welcher Konfiguration alle Determinanten und die C - Koeffizienten benutzt werden sollen und von welcher nur die linear unabhängigen Determinanten und die B - Koeffizienten.

Dagegen sind die drei erstgenannten analog der in Kap.6.2 (S.63) ausführlich dargestellten Vorgehensweise aufgebaut, nur daß die Schleife, die die MOKEYs einer Konfiguration abarbeitet, ersatzlos zu streichen war und nun natürlich auf die in den Feldern COEFF und BCOEFF gespeicherten Koeffizienten zugegriffen werden muß, statt auf die in den U - und B - Feldern stehenden, d.h. daß die Indexba-

sen μ und κ durch δ und ρ zu ersetzen sind.

Eine Anmerkung zur Speicherung der C- und B-Koeffizienten für Moleküle abelscher Symmetrie sei hier angeschlossen : Da die C-Koeffizienten in diesem Fall direkt dem U-Feld entnommen werden, ließe sich folgern, daß ihre Speicherung ebenso wie die der B-Koeffizienten überflüssig ist, da sie für jedes MOKEY über die Anzahl e der in ihm auftretenden einfach besetzten Orbitale wieder aus dem U- bzw. B-Feld extrahiert werden könnten. Diese Überlegung verliert jedoch in dem Augenblick ihre Gültigkeit, in dem Selektionen durchgeführt werden. Denn dann resultiert ein reduzierter Satz an Multiplettfunktionen zu einem MOKEY, so daß bei der Berechnung der Hamiltonmatrix nicht mehr alle Spalten der entsprechenden U_e - und B_e -Felder benötigt werden. Wollte man die Speicherung der C- und B-Koeffizienten auch bei Selektion umgehen, müßten die Positionen der selektierten Multiplettfunktionen innerhalb des Satzes vor der Selektion gespeichert werden. Dies ließe sich natürlich realisieren, wurde jedoch in den bisher vorliegenden Programmversionen nicht implementiert.

6.4 Die Bestimmung von Hamiltonmatrixelementen im Fall nicht - abelscher Gruppen

6.4.1 Die Idee und die zu ihrer Verwirklichung erforderlichen Informationen

Die 'turn-over rule', die nur für die Berechnung von Matrixelementen über spinadaptierte Mehrelektronenfunktionen entwickelt ist, läßt sich nicht direkt bei der Berechnung von Matrixelementen über spin- und symmetrieadaptierte Mehrelektronenfunktionen von Molekülen mit Zugehörigkeit zu einer nicht - abelschen Gruppe einsetzen. Da die CSFs jedoch als Linearkombination von Multiplettfunktionen berechnet (S.8) und erst nachträglich in die Determinantenbasis expandiert werden, ist eine Anwendung der 'turn-over rule' dennoch vorstellbar, und zwar indem statt der Gl.59 die Gl.60 zur Berechnung der Hamiltonmatrixelemente herangezogen wird.

$$H_{ab} = \langle \Phi_a | \mathbf{H} | \Phi_b \rangle = \sum_k \sum_l C_{ka} C_{lb} \langle \Delta_{ka} | \mathbf{H} | \Delta_{kb} \rangle \quad (59)$$

$$H_{ab} = \langle \Phi_a | \mathbf{H} | \Phi_b \rangle = \sum_i \sum_j A_{ia} A_{jb} \langle \psi_{ia} | \mathbf{H} | \psi_{jb} \rangle \quad (60)$$

Die Integrale H_{ij} ließen sich nun wiederum unter Ausnutzen der 'turn-over rule' berechnen.

Eine relativ direkte Übernahme des Algorithmus, der für Moleküle abelscher Symmetrie entwickelt wurde, ist nicht möglich, da nun die Multiplettfunktionen einer Konfiguration auf mehr als einem MOKEY basieren können. Aus diesem Grund dürfen die Informationen zu den MOKEYs auch nicht mehr - wie in Kap.6.3 beschrieben - als

Informationen zu Konfigurationen gespeichert werden. Die Überlegungen zur Implementierung der 'turn - over rule' zeigten, daß folgende Informationen sinnvollerweise in den Superblöcken enthalten sein sollten :

Die Slaterdeterminanten (max. 625)

Die Expansionskoeffizienten der CSFs in die Multiplttbasen (max. 3000)

Die Anzahl der CSFs pro Konfiguration (max. 50)

Die Anzahl der Slaterdeterminanten pro Konfiguration (max. 200)

Die Anzahl der MOKEYs pro Konfiguration (LMOKEY; max. 50)

Die Anzahl der Multiplttfunktionen pro Konfiguration (LMULT; max. 80)

Die Indexbasis zu den MOKEYs jeder Konfiguration, die folgendermaßen definiert ist :

$$\text{LMOKCB}(1) = 0$$

$$\text{LMOKCB}(I) = \text{LMOKCB}(I-1) + \text{LMOKEY}(I)$$

Die Zahl einfach besetzter Orbitale pro MOKEY (LBITM)

Die Indexbasis zu den Determinanten eines jeden MOKEYs (LDETMB)

Die Indexbasis zu den Expansionskoeffizienten der CSFs in die Multiplttbasis zu jedem MOKEY (LCOEFMB)

Als weitere Limitierungen sind folgende Maximalwerte zu berücksichtigen :

60 Konfigurationen

125 CSFs

200 MOKEYs

Der Wert für die MOKEYs wurde relativ groß gewählt, da sich die

Zahl der MOKEYs bei Selektion nicht reduziert, weshalb sonst häufig ein frühes Ausschreiben der Superblöcke erfolgen würde.

Wie die in dem LCOEFMB genannten Feld gespeicherte Information zu verstehen ist, bedarf einer ergänzenden Erläuterung :

Die Speicherung der CSF - Koeffizienten in der Multiplottbasis läßt sich gemäß Abb.8 für ein konkretes Beispiel veranschaulichen.

1	2	3	4	5	6	7	CSF
1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4	5 6 7 8 9	5 6 7 8 9	5 6 7 8 9	5 6 7 8 9	te s ² -EF
1 2 3 1	2 3 1 2	3 1 2 3	4 5	4 5	4 5	4 5	Expansionskoeff. A
1	2	3	1	2	3	1	tes MOKEY
1.Konfiguration			2.Konfiguration				

Abb. 8 Schematische Darstellung der Speicherung der Expansionskoeffizienten der CSFs in die Multiplottbasis innerhalb eines Superblocks.

Die ersten sechs Elemente des Feldes LCOEFMB würden in diesem Beispiel 0,1,3,12,13,32 lauten, d.h. sie geben jeweils an, an welcher Stelle im Feld der Koeffizienten abzüglich 1 der erste Koeffizient zu finden ist, der sich auf die erste Multiplottfunktion bezieht, die aus dem aktuellen MOKEY gebildet wurde. Daraus läßt sich sowohl die Position des Koeffizienten derselben Multiplottfunktion für eine andere CSF durch Addition eines geeigneten Vielfachen der Zahl der Multiplottfunktionen in der eben behandelten Konfiguration als auch die Positionen der Expansionskoeffizienten der weiteren Multiplottfunktionen, die sich aus demselben MOKEY ableiten, bestimmen.

6.4.2 *Das Generieren der benötigten Information*

Während das Zuweisen von Werten zu den 'locator' - Feldern, die sich zusätzlich auf Konfigurationen beziehen, dort vorgenommen werden kann, wo es auch für die bisherigen erfolgt, mußte für die 'locator' - Felder, die sich auf MOKEYs beziehen, erst eine geeignete Stelle im Programm gefunden werden.

Dabei zeigte sich, daß die Vorbesetzungen der ersten Elemente dieser Felder im ersten Superblock, die vor dem Eintritt in den Anregungsalgorithmus erfolgen müssen, von der Art der Grundkonfiguration abhängen. Die Elemente LDETMB(1) und LCOEFMB(1) erhalten auf jeden Fall den Wert Null zugewiesen. Zusätzlich werden $LBITM(1) = 0$, $LDETMB(2) = 1$ und $LCOEFMB(2) = 1$ gesetzt, falls die Grundkonfiguration durch eine restricted HF - Konfiguration beschrieben werden kann. Der Grund hierfür liegt in der Vorgehensweise, die für das anschließende Besetzen der weiteren Elemente gewählt wurde.

Es erschien am sinnvollsten, dieses Besetzen innerhalb einer bereits existierenden Schleifenstruktur über die MOKEYs einer Konfiguration vorzunehmen. Dazu bot sich eine Routine an, die jeweils vor dem Versuch, CSFs der richtigen Symmetriespezies zu konstruieren, die Zahl der einfach besetzten Orbitale und daraus ableitbare Daten für alle MOKEYs der augenblicklich behandelten Konfiguration ermittelt. Dort wurden folgende Zuweisungen eingefügt :

p = Zahl der im aktuellen Superblock zu bereits abgearbeiteten Konfigurationen gehörenden MOKEYs

q = Index des augenblicklich behandelten MOKEYs (hier gilt die

Numerierung nur innerhalb einer Konfiguration); der letzte Index ist $q_{\max}$

n = Zahl der Determinanten zu einem MOKEY

m = Zahl der Multiplettfunktionen zu einem MOKEY

e = Zahl der einfach besetzten Orbitale in einem MOKEY

$$a) \quad p + q_{\max} + 1 \leq 200$$

$$LBITM(p+q) = e_q$$

$$LDETMB(p+q+1) = LDETMB(p+q) + n_q$$

$$LCOEFMB(p+q+1) = LCOEFMB(p+q) + m_q$$

Damit wäre jedoch der Wert, der für $q = q_{\max}$ in LCOEFMB steht, i.a. falsch. Er muß an einer späteren Stelle im Programm korrigiert werden, und zwar nachdem die CSFs der aktuellen Konfiguration bestimmt sind. Ihre Zahl n_ϕ und die Zahl aller Multiplettfunktionen der aktuellen Konfiguration n_m müssen als $(n_\phi - 1) n_m$ zu dem bereits gespeicherten Wert addiert werden. In dem in Abb.8 dargestellten konkreten Beispiel ergibt sich nach obiger Vorschrift für LCOEFMB(4) ein Wert von 4, der durch die anschließende Addition von $2 \cdot 4$ ($n_\phi = 3$; $n_m = 4$) auf den richtigen Wert von 12 erhöht wird.

$$b) \quad p + q_{\max} = 200$$

Hier muß die Zuweisung bereits bei LDETMB($p + q_{\max}$) und LCOEFMB($p + q_{\max}$) enden, da sonst die vorgegebenen Feldlängen überschritten würden.

Besondere Sorgfalt war auf die richtige Behandlung aller denkbaren Kombinationen anzuwenden, die das Ausschreiben eines Superblocks auf Band initiieren, um etwaige bereits vorhandene Informatio-

nen korrekt auf den neuen Superblock zu übertragen.

In den früheren SNOSCI-Versionen waren nur dann, wenn sich nach dem Bestimmen der CSFs der aktuellen Konfiguration herausstellte, daß die nun zusätzlich abzuspeichernden Expansionskoeffizienten nicht mehr in das dafür vorgesehene Feld passen würden, die zu diesem Zeitpunkt als einzige Information bereits gespeicherten Slaterdeterminanten auf den neuen Superblock zu übertragen.

In der Programmversion (NSNOSCI), mit der versucht wurde, die 'turn-over rule' auch bei der Berechnung von Hamiltonmatrixelementen über die CSFs von Molekülen nicht-abelscher Symmetrie einzusetzen, wird nun für eine neu generierte Konfiguration, nachdem die Zahl der sie charakterisierenden MOKEYs richtiger Symmetriespezies bekannt ist, als erstes überprüft, ob damit im aktuellen Superblock die Zahl von 200 MOKEYs überschritten wird. Ist dies nicht der Fall, so wird nach den Vorgehensweisen a) oder b) die Information zu den MOKEYs in die entsprechenden Felder eingespeichert. Sollte sich im weiteren Verlauf herausstellen, daß andere Grenzwerte überschritten werden, würde die eben behandelte Konfiguration noch in den aktuellen Superblock aufgenommen, so müssen die den MOKEYs dieser Konfiguration zugeordneten Informationen in jedem Fall auf den neuen Superblock übertragen werden. Dies ist völlig unproblematisch für die Zahl einfach besetzter Orbitale, gestaltet sich jedoch aufwendiger für die Indexbasisinformationen in LDETMB und LCOEFMB, wobei zusätzlich noch eine Unterscheidung zu treffen ist, je nachdem ob mit der zu übertragenden Konfiguration im alten Superblock weniger als 200 oder exakt 200 MOKEYs gespeichert waren. Die Vorge-

hensweise ergibt sich aus dem Programmauszug in Abb.9 mit folgenden Bedeutungen der Variablennamen :

NMS Zahl der MOKEYs in der zu übertragenden Konfiguration

NMOKIS Gesamtzahl der MOKEYs zu den im alten Superblock mit allen Daten gespeicherten Konfigurationen

NDET Zahl der Slaterdeterminanten in der zu übertragenden Konfiguration

NMULT Zahl der Multiplettfunktionen in der zu übertragenden Konfiguration

NNMULT Zahl der Multiplettfunktionen zum letzten MOKEY der zu übertragenden Konfiguration

LIMITS(20) hat den Wert 200.

```

DO 75 I=1,NMS
75 LBITM(I) = LBITM(NMOKIS+I)
   LDETMB(1) = 0
   LDETMB(2) = NDET
   LCOEFMB(1) = 0
   LCOEFMB(2) = NMULT
   IF (NMS.EQ.1) GOTO 45
   IF (NMOKIS+NMS.EQ.LIMITS(20)) GOTO 85
   NMSP = NMS + 1
   DO 80 I=2,NMSP
     LDETMB(I) = LDETMB(I-1) + (LDETMB(NMOKIS+I)
      *                               - LDETMB(NMOKIS+I-1))
80  LCOEFMB(I) = LCOEFMB(I-1) + (LCOEFMB(NMOKIS+I)
      *                               - LCOEFMB(NMOKIS+I-1))
     GOTO 45
85  DO 90 I=2,NMS
     LDETMB(I) = LDETMB(I-1) + (LDETMB(NMOKIS+I)
      *                               - LDETMB(NMOKIS+I-1))
90  LCOEFMB(I) = LCOEFMB(I-1) + (LCOEFMB(NMOKIS+I)
      *                               - LCOEFMB(NMOKIS+I-1))
     LDETMB(NMS+1) = NDET
     NNMULT = 1
     IF (NBITS(NMS).NE.0) NNMULT = NNMULT * (NBITS(NMS))
     LCOEFMB(NMS+1) = LCOEFMB(NMS) + NNMULT
     GOTO 45

```

Abb. 9 Umspeichern der zu den MOKEYs einer Konfiguration generierten Informationen von einem vollen auf einen leeren Superblock

Weiterhin mußte natürlich auf den verschiedenen Stufen der Selektion darauf geachtet werden, daß ein korrektes Übertragen der Informationen zu den MOKEYs auf die neuen Superblöcke erfolgt. Die im Programm implementierte Lösung ist in Abb.10 dargestellt.

```

LCM = LCMBI(MNEW+1) - LCMBJ(MOLD+1)
LDM = LDETMBI(MNEW+1) - LDETMBJ(MOLD+1)
DO 57 M=1,NMOK
  LBITMI(MNEW+M) = LBITMJ(MOLD+M)
  LDETMBI(MNEW+M) = LDM + LDETMBJ(MOLD+M)
57 LCMBI(MNEW+M) = LCM + LCMBJ(MOLD+M)

```

Abb. 10 Umspeichern der Informationen zu den MOKEYs einer Konfiguration bei Selektion;
 NMOK = Zahl der MOKEYs zu dieser Konfiguration,
 LCMBI(MNEW+1) = Indexbasis zu den Koeffizienten des 1.MOKEYs dieser Konfiguration im neuen Superblock,
 LCMBJ(MOLD+1) = Indexbasis zu den Koeffizienten des 1.MOKEYs dieser Konfiguration im alten Superblock

6.4.3 Matricelemente zwischen CSFs der gleichen Konfiguration

Für die Berechnung von Hamiltonmatricelementen zwischen den CSFs einer Konfiguration eignet sich eine modifizierte Form der Gl.60.

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_a | \mathbf{H} | \Phi_b \rangle &= \sum_i A_{ia} A_{ib} \langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_i \rangle \\
 &+ \sum_{i=2} \sum_{j(<i)} (A_{ia} A_{jb} + A_{ja} A_{ib}) \langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_j \rangle
 \end{aligned} \quad (61)$$

Für die Umsetzung in einen Computeralgorithmus unter Ausnutzen der 'turn - over rule' sind jedoch folgende Aspekte zu berücksichtigen :

das Gliederungsprinzip der MOKEYs

das Vermeiden aller unnötigen Duplikationen

das Minimieren von Speicherplatzbedarf für nur intermediär erforderliche Informationen

Als erste Konsequenz folgt daraus eine Aufspaltung der Matrixelemente H_{ab} in Beiträge von Elementen H_{ij} , für die ψ_i und ψ_j auf demselben MOKEY basieren, und solchen, für die ψ_i und ψ_j aus den Determinantensätzen verschiedener MOKEYs bestehen. Die Berechnung der beiden Typen von H_{ij} -Elementen entspricht der der verschiedenen R_{ij} -Matrixelemente, wie sie in Kap.6.2 beschrieben ist.

Um dem drittgenannten Gesichtspunkt gerecht zu werden, können aber nicht alle Matrixelemente H_{ij} einer Konfiguration vorab berechnet werden, sondern es müssen für jedes sofort dessen Beiträge zu allen H_{ab} -Matrixelementen bestimmt werden. Da nun aber ein bestimmtes Matrixelement H_{ij} erst nach Abarbeiten sämtlicher Determinanten der zugehörigen MOKEYs vollständig bekannt ist, muß nach der Berechnung eines Matrixelementes H_{vw} über Slaterdeterminanten dessen sich gemäß Gl.62 ergebender Anteil an allen relevanten H_{ab} -Matrixelementen sofort ermittelt werden.

$$H_{ab} = \sum_i \sum_j \sum_v \sum_w A_{ia} A_{jb} U_{vi} U_{wj} \langle \Delta_v | H | \Delta_w \rangle \quad (62)$$

Zur Vermeidung von Duplikationen wurden 4 verschiedene Vorgehensweisen entwickelt, für deren Erläuterung angenommen sei, daß es sich bei der Determinante l immer um eine der linear unabhängigen Determinanten handle (zur Definition der in den Gleichungen verwen-

deten Indizes siehe Tab.3, S.60,61).

- a) Die Determinante k ist keine der linear unabhängigen Determinanten und der Beitrag von H_{ii} zu H_{ab} wird behandelt. ($v = v_{kp}$, $w = w_{lp}$)
oder

Es handelt sich um ein Diagonalelement sowohl auf der Determinanten- als auch auf der Multipllettbasis. ($v = w = v_{kp}$)

Als Anteil ergibt sich hierfür

$$H_{vw} U_{s_{kpi}} B_{r_{lpi}} A_{ia} A_{ib} \quad (63).$$

- b) Die Determinante k ist keine der linear unabhängigen Determinanten und der Beitrag von H_{ij} zu H_{ab} wird behandelt. ($v = v_{kp}$, $w = w_{lp}$; $p = q$)
oder

Es handelt sich um den Anteil eines Diagonalelements auf der Determinantenbasis über ein Nichtdiagonalelement H_{ij} an H_{ab} . ($v = w = v_{kp}$; $p = q$)

oder

Die Determinante k und damit auch die Multipllettfunktion i basieren auf einem anderen MOKEY als die Determinante l und die Multipllettfunktion j . ($v = v_{kp}$, $w = w_{lq}$)

Hier ergibt sich

$$H_{vw} U_{s_{kpi}} B_{r_{lqj}} [A_{ia} A_{jb} + A_{ja} A_{ib}] \quad (64).$$

- c) Es handelt sich um den Anteil eines Nichtdiagonalelements auf der Determinantenbasis über ein Diagonalelement H_{ii} an H_{ab} , wobei

die Determinante k ebenfalls eine der linear unabhängigen Determinanten ist. ($v = w_{kp}$, $w = w_{lp}$)

Dann erhält man

$$H_{vw} A_{ia} A_{ib} [U_{s_{kpi}} B_{r_{lpi}} + U_{s_{lpi}} B_{r_{kpi}}] \quad (65).$$

- d) Es handelt sich um ein Nichtdiagonalelement sowohl auf der Determinanten - als auch auf der Multiplettbasis (H_{lj}), wobei die Determinante k wiederum zu den linear unabhängigen Determinanten gehört. ($v = w_{kp}$, $w = w_{lp}$)

Als Anteil resultiert hier

$$H_{vw} [A_{ia} A_{jb} + A_{ja} A_{ib}] [U_{s_{kpi}} B_{r_{lpj}} + U_{s_{lpi}} B_{r_{kpj}}] \quad (66).$$

Die als dritte Kombination für den Fall b) angegebene Möglichkeit gilt für alle Anteile eines Matricelements H_{vw} , bei dem die Determinanten k und l auf verschiedenen MOKEYs basieren. Alle übrigen unter a) bis d) aufgeführten Fälle können nur auftreten, wenn die Determinanten k und l aus demselben MOKEY abgeleitet wurden.

6.4.4 *Matricelemente zwischen CSFs verschiedener Konfigurationen*

Durch zwei in einander geschachtelte, von einander unabhängige Schleifenabläufe über die MOKEYs der aktuell behandelten Konfigurationenpaarung wird gewährleistet, daß alle denkbaren MOKEY - und damit auch Determinanten - und Multiplettkombinationen erfaßt wer-

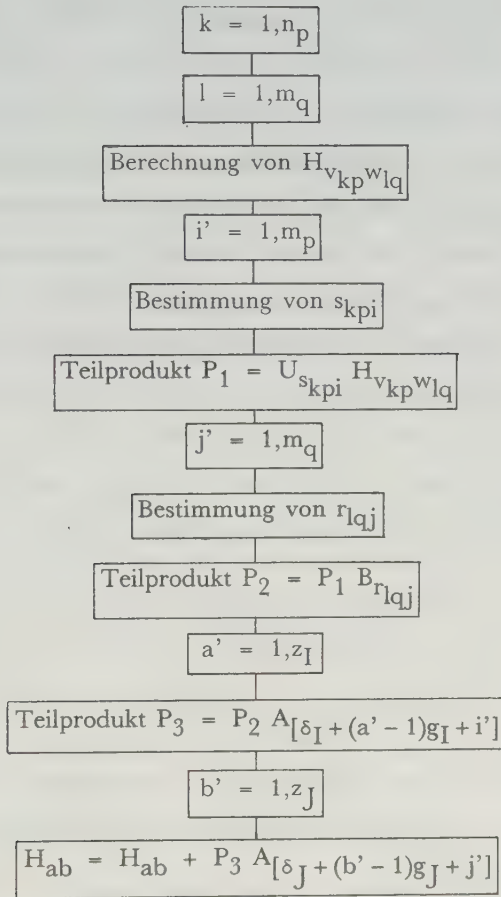


Abb. 11 Berechnung der Beiträge aller Determinanten einer bestimmten MOKEY - Paarung p/q zu den Hamiltonmatrixelementen H_{ab} einer Kombination zweier Konfigurationen I und J .

den. In der inneren dieser beiden Schleifen wird – wie auch in Kap.6.2 bereits angegeben – das weitere Vorgehen von dem Verhältnis der Produkte $m_q \cdot n_p$ und $m_p \cdot n_q$ gesteuert, das darüber entscheidet, von welchem der beiden MOKEYs alle Determinanten und von welchem nur die linear unabhängigen benutzt werden sollen. Den Aufbau des Programnteils für einen der beiden im Prinzip gleich zu behandelnden Fälle zeigt das Schema in Abb.11 für die Kombination zweier Konfigurationen I und J, die durch g_I bzw. g_J Multiplettfunktionen und z_I bzw. z_J CSFs beschrieben werden. Die Definition der verwendeten Symbole entspricht der in Tab.3 (S.60,61) gegebenen. Die zusätzlich auftretenden Laufindizes a' und b' werden parallel zu den Indizes a und b inkrementiert, beginnen jedoch für jede Konfiguration wieder bei 1 und erlauben das Auffinden des Beginns der Koeffizientenspalten der CSFs a bzw. b im linearen COEFF – Feld.

6.5 Beobachtete Auswirkungen auf die Rechenzeit

Eine Zusammenfassung der Effekte ist den beigegefügten Tabellen zu entnehmen, deren Kopfzeilensymbole gemäß den Definitionen in Kap.4 verwendet werden.

Tabelle 4 (S.82) stellt die Veränderungen in der Rechenzeit für Systeme mit nicht – abelscher Symmetrie dar beim Übergang von SNOSCIJ zu SNOSCIK, d.h. zu der Version, in der die 'turn – over rule' für die Berechnung der Matrix des diskriminierenden Symmetrieparameters R in der Multiplettbasis jeweils einer Konfiguration ausge-

nutzt wird. Die Differenz Δt ist ermittelt als

$$100 \cdot [t_1(\text{SNOSCIJ}) - t_1(\text{SNOSCIK})] / t_1(\text{SNOSCIJ})$$

und gibt damit den erzielten prozentualen Zeitgewinn bei der CSF - Generierung an.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß in 9 der 10 getesteten Systeme ein Zeitgewinn durch den neuen Algorithmus resultiert. Die nur geringe Abnahme an Rechenzeit bei den Systemen III, IV und VI läßt sich darauf zurückführen, daß für sie mit SNOSCIJ eine deutlich zu geringe Zahl an CSFs generiert wurde. Deshalb wurde der Zeitgewinn auf Grund der 'turn-over rule' beinahe überkompensiert durch den wegen des korrigierten Promotionsalgorithmus erhöhten Rechenaufwand.

Trotz eines merklichen Zeitverlustes bei der CSF - Generierung für das System VIII nahm die Gesamtrechenzeit von 472.743s auf 154.768s ab, wofür eine Verkürzung der Rechenzeit für die Ermittlung der Basisdeterminanten zur ZZZOWF bzw. ZZOWF in eben dieser Größenordnung verantwortlich ist. Dazu werden für das System VIII alle vierfach angeregten Determinanten konstruiert, die durch das Entfernen von 4 Elektronen aus 6 ursprünglich doppelt besetzten Orbitalen und deren Verteilen in 10 vorher unbesetzten Orbitalen erhalten werden können. Ihre Zahl ergibt sich zu $\binom{12}{4} \binom{20}{4} = 2398275$. Jede dieser Determinanten muß dann auf Übereinstimmung mit den extern vorgegebenen Bedingungen (Symmetriespezies und Multiplizität) getestet werden. Dabei werden in SNOSCIJ zuerst die Transformationseigenschaften bezüglich der abelschen (Unter-)Gruppe überprüft und anschließend die Zahl einfach besetzter Orbitale, in SNOSCIK

Tabelle 4

Resultate, die mit SNOSCIIK für die Systeme I bis X erhalten wurden, verglichen mit den Ergebnissen von SNOSCIIJ – Rechnungen (Tab.2)

System	m _{PTWF}	n _{PTWF}	m _{CI1}	n _{CI1}	m _{CI2}	n _{CI2}	H _{IJ}	t ₁	Δt(%)	t ₂	t ₃	t _g
I	-	-	12	12	-	-	67	0.075	49.66	-	0.205	1.059
II	-	-	104	104	-	-	2809	2.203	53.65	-	15.492	22.425
III	128	128	128	128	45	45	11126	2.032	2.91	-	5.122	11.629
IV	128	34	128	90	45	19	4642	2.030	1.31	0.993	2.659	8.091
V	-	-	128	128	1179	1179	169167	20.434	65.16	-	617.093	714.269
VI	1094	59	1094	514	812	280	57472	35.432	4.14	16.841	67.568	145.694
VII	921	921	921	426	1791	435	75877	16.116	2.16	6.234	37.048	87.524
VIII	175	175	175	147	345	82	3092	37.602	-5.33	1.595	5.094	154.768
IX	-	-	164	164	-	-	6704	0.484	1.43	-	1.455	3.149
X	-	-	1279	1279	3337 ^{a)}	3337	458285	76.983	55.51	-	1546.958	1882.417

a) die maximale Zahl an Superblöcken, die auf dieser Stufe berücksichtigt werden können, wurde vorzeitig erreicht.

dagegen zuerst die Zahl einfach besetzter Orbitale, dann die der ungepaarten Elektronen mit β -Spin und zuletzt die Transformations-eigenschaften innerhalb der abelschen (Unter-)Gruppe. Sobald für eine Determinante einer der Tests negativ ausfällt, wird sie verworfen. Berücksichtigt man nun, daß die Überprüfung der Symmetrie am zeitaufwendigsten ist, erklärt sich die Abnahme der Rechenzeit von 415.854s auf 89.509s aus der Aufnahme eines zusätzlichen sehr einfachen Tests in SNOSCIK und der gleichzeitig geänderten Testreihenfolge.

Der bei der CSF-Generierung beobachtete Zeitverlust für das System VIII beruht mit großer Wahrscheinlichkeit darauf, daß innerhalb der Programmlimitierungen, die u.a. nicht mehr als 8 einfach besetzte Orbitale in einer Determinante erlauben, bei einem Nonettzustand jedes MOKEY zu genau einer Multiplettfunktion Anlaß gibt, die bei der Verwendung von 'principal case'-Determinanten außerdem jeweils nur aus einer Determinante besteht. Darüberhinaus wird aus Symmetriegründen nur für wenige Konfigurationen mehr als ein MOKEY resultieren. Die Berechnung der $\bar{R}$ -Matrix in der Basis der Multiplettfunktionen einer Konfiguration reduziert sich daher in den meisten Fällen auf die eines einzigen Diagonalelements zwischen 2 Determinanten, was durch die 'turn-over rule' nicht beschleunigt werden kann. Hier macht sich also nur der mit dem organisatorischen Mehraufwand verbundene Zeitbedarf bemerkbar. Dies ist sicher auch ein Grund dafür, daß der Effekt der 'turn-over rule' bei den Systemen III, IV, VI, VII und IX nur klein ist.

Die Zunahme der Gesamtrechnenzeit am System VI beim Übergang zu SNOSCIK ist verursacht durch die größere Dimension der CI-Matrix (794 gegenüber 612) und eine deutlich langsamere Konvergenz bei der Ermittlung des niedrigsten Eigenwertes dieser Matrix.

Tabelle 6 (S.86) zeigt die Rechenzeitveränderungen für Moleküle mit abelscher Symmetrie beim Übergang von SNOSCIK (Resultate s. Tabelle 5, S.85) zu ASNOS30, der Version, die die 'turn-over rule' bei der Berechnung von Hamiltonmatrixelementen über Multiplifikationsfunktionen anwendet. Δt ergibt sich hier als

$$100 \cdot [(\tau_2 + \tau_3)_{\text{SNOSCIK}} - (\tau_2 + \tau_3)_{\text{ASNOS30}}] / (\tau_2 + \tau_3)_{\text{SNOSCIK}},$$

d.h. als der erzielte prozentuale Zeitgewinn bei der Selektion, da hierfür H-Matrixelemente berechnet werden müssen, und der Aufstellung der vollen Hamiltonmatrix.

Es zeigt sich für alle Systeme außer XVII eine Abnahme sowohl der Einzel- als auch der Gesamtrechnenzeiten, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß. Auch hier bestätigt sich, daß der positive Effekt der 'turn-over rule' bei höheren Multiplizitäten (XV und XVII) drastisch reduziert ist aus den prinzipiell gleichen Gründen, die bei den Molekülen nicht-abelscher Gruppen für die R-Matrizenberechnung genannt wurden, und daher durch den organisatorischen Mehraufwand leicht überkompensiert werden kann.

In Tabelle 7 (S.88) sind die zeitlichen Resultate von Rechnungen für Moleküle nicht-abelscher Gruppen, die bis zu 20 Raumorbitale enthalten, mit NSNOSCI aufgeführt, also der Version, in der versucht wurde, die 'turn-over rule' indirekt auch für die Berechnung von Hamiltonmatrixelementen über CSFs einzusetzen, und bezüglich der

Tabelle 5 Resultate für Moleküle abelscher Symmetrie mit SNOSCIK

System	m_{PTWF}	n_{PTWF}	m_{CI1}	n_{CI1}	m_{CI2}	n_{CI2}	H_{IJ}	t_1	t_2	t_3	t_g
XI	6343	187	6343	2920	-	-	340469	370.450	41.243	899.039	1874.864
XII	-	-	119	119	700	480	38356	3.331	4.606	51.594	58.499
XIII	339	65	339	339	492	321	52316	3.591	1.209	10.520	23.656
XIV	1634	1634	1634	1634	-	-	204440	35.906	-	124.077	231.262
XV	1830a)	1830	1874	1874	-	-	232432	94.630	-	53.801	260.032
XVI	4047	153	4047	2743	3459	850	714231	91.390	39.200	375.603	663.649
XVII	1333	1333	1333	784	1181	322	62988	152.164	3.883	39.258	276.587

a) die maximale Zahl an Superblöcken, die auf dieser Stufe berücksichtigt werden können, wurde vorzeitig erreicht.

Tabelle 6 Resultate, die mit ASNOS30 für die Systeme XI bis XVII erhalten wurden, verglichen mit den Ergebnissen von SNOSCIK – Rechnungen (Tab.5)

System	m_{PTWF}	n_{PTWF}	m_{CI1}	n_{CI1}	m_{CI2}	n_{CI2}	H_{IJ}	t_2	t_3	$\Delta t(\%)$	t_g
XI	6343	187	6343	2920	-	-	340469	16.814	741.361	19.37	1658.522
XII	-	-	119	119	700	480	38356	1.809	13.418	72.91	26.827
XIII	339	65	339	339	492	321	52316	1.112	8.629	16.95	21.982
XIV	1634	1634	1634	1634	-	-	204440	-	57.538	53.63	160.124
XV	1830a)	1830	1874	1874	-	-	232432	-	51.868	3.59	259.840
XVI	4047	153	4047	2743	3459	850	714231	21.327	210.605	44.09	485.170
XVII	1333	1333	1333	784	1181	322	62988	3.801	40.277	-2.17	281.816

a) die maximale Zahl an Superblöcken, die auf dieser Stufe berücksichtigt werden können, wurde vorzeitig erreicht.

Summe aus t_2 und t_3 verglichen mit den mit SNOSCIK erzielten Zeiten (Definition von Δt wie für Tab.6, S.84).

Hier führte die Verwendung der 'turn - over rule' nur in 3 der 9 getesteten Fälle zu einer Rechenzeitverkürzung, und zwar bei der Berechnung eines Zustandes geringer Multiplizität, wenn diese ohne Selektion erfolgen sollte (I, II und V). In den übrigen Fällen ist die Zahl der Matrixelemente über Determinanten, deren Berechnung durch die 'turn - over rule' überflüssig wird, zu klein, um die zusätzlich erforderliche Datenorganisation und das für jedes Determinantenpaar notwendige Durchlaufen einer vierfach geschachtelten Schleife (siehe Abb.11, S.79) zu kompensieren.

Die kleinen Unterschiede in den Resultaten einzelner Matrixelemente über CSFs mit und ohne Anwenden der 'turn - over rule' sind verantwortlich für die z.T. etwas unterschiedliche Zahl selektierter CSFs (n_{CI1}, n_{CI2}) bei Rechnungen mit SNOSCIK und NSNOSCI.

Im Unterschied zu den übrigen Systemen wird für das System III mit NSNOSCI auf der zweiten Stufe der CI-Rechnung eine CSF weniger ermittelt als mit SNOSCIK, was darauf zurückzuführen ist, daß auf Grund des veränderten Algorithmus zur H_2 -Elemente-Berechnung als zweite zusätzliche Referenzkonfiguration mit NSNOSCI eine andere gefunden wird als mit SNOSCIK. Damit unterscheiden sich natürlich auch die dazu einfach und doppelt angeregten Konfigurationen.

Tabelle 7 Resultate, die mit NSNOSCI für die Systeme I bis IX erhalten wurden, verglichen mit den Ergebnissen von SNOSCIK - Rechnungen (Tab.4)

System	mpTWF	npTWF	mCI1	nCI1	mCI2	nCI2	H _{IJ}	t ₂	t ₃	Δt(%)	t _g
I	-	-	12	12	-	-	67	-	0.138	32.68	1.010
II	-	-	104	104	-	-	2809	-	11.770	24.03	18.661
III	128	128	128	128	44	44	11369	-	35.354	-590.24	44.572
IV	128	34	128	90	45	19	4642	2.705	16.371	-422.34	23.428
V	-	-	128	128	1179	1179	169167	-	526.088	14.75	621.402
VI	1094	59	1094	509	812	281	56370	75.608	541.585	-631.19	678.144
VII	921	921	921	428	1791	436	76919	19.027	164.277	-323.51	230.984
VIII	175	175	175	147	345	82	3092	1.619	5.188	-1.76	155.448
IX	-	-	164	164	-	-	6704	-	7.607	-422.82	9.288

7 **Konzept einer Version von SNOSCI für Punktgruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen**

Die Entwicklung einer separaten SNOSCI – Version für Moleküle, deren Symmetrie durch Punktgruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen beschrieben wird, blieb ein Torso, da das Vervollkommen der zugrundeliegenden Version für Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen eine noch nicht abgeschlossene, zeitintensive Aufgabe war, die immer weiter von der ursprünglichen Fragestellung wegführte. Daher ist bei der Wertung der im folgenden vorgestellten Lösungsansätze zu berücksichtigen, daß sie auf dem Wissens – und Programmstand zu Beginn dieser Arbeit basieren und keine Weiterentwicklung erfahren haben.

7.1 Berechnung und Speicherung der 4 – Indexintegrale über komplexe MOs

Die bei 30 Basisfunktionen maximal mögliche Zahl verschiedener 4 – Indexintegrale über MOs von

$$\{[1 + (30 + 1)30/2] [(30 + 1)30/2]\}/2 = 108345$$

ist für die uns zur Verfügung stehende CYBER – Rechenanlage zu groß, als daß alle Integrale gleichzeitig im Kernspeicher gehalten werden könnten. Da es jedoch eine große Ersparnis an Rechenzeit bedeutet, wenn für die Bestimmung von Hamiltonmatrixelementen über Slaterdeterminanten auf alle Integrale über MOs zugegriffen

werden kann, ohne daß wiederholt Daten von externen Speichereinheiten eingelesen werden müssen, wurde der Platzbedarf der 108345 Integrale auf die Hälfte reduziert, indem immer 2 Integrale nach Multiplikation mit einem Skalierungsfaktor von $5 \cdot 10^7$ nur unter Berücksichtigung ihrer ganzzahligen Teile zu einer als INTEGER definierten Variablen zusammengefaßt wurden.

Bei der Verwendung komplexer MOs waren nun 2 Überlegungen anzustellen :

1. Welche Korrelationen bestehen zwischen durch Indexpermutationen miteinander verknüpften Integralen, d.h. sind wie im reellen Fall ausgehend von 108345 Integralen alle übrigen Werte eindeutig ableitbar.
2. Wie ist eine effiziente Speicherung der jetzt i.a. komplexen Integralwerte durchzuführen, die – falls Punkt 1 zutrifft – einen Platzbedarf von 216690 hätten.

Für die aus $\langle \phi_i(1)\phi_k(2) | r_{12}^{-1} | \phi_j(1)\phi_l(2) \rangle$ ($= \langle ik | jl \rangle$) durch Indexpermutation ableitbaren Integrale gilt mit der Konvention, daß sich die Indizes i und j bzw. k und l immer auf ein gemeinsames Elektron beziehen,

$$\begin{aligned} \langle ik | jl \rangle &= \langle jk | il \rangle = \langle il | jk \rangle = \langle jl | ik \rangle = \\ \langle ki | lj \rangle^* &= \langle kj | li \rangle^* = \langle li | kj \rangle^* = \langle lj | ki \rangle^* \end{aligned} \quad (67).$$

In Worte gefaßt bedeutet dies, daß das gleichzeitige Vertauschen beider bra – und beider ket – Funktionen untereinander zum komplex konjugierten Integralwert führt, während ein Vertauschen der zum gleichen Elektron gehörenden bra – und ket – Funktion für eines der

Elektronen oder für beide den Integralwert unverändert läßt.

Daher sind auch im Fall komplexer MOs bei 30 Basisfunktionen nur maximal 108345 nicht aus einander ableitbare Integrale möglich. Jedoch muß bei der Neuorganisation der Routinen, die diese Integrale benutzen, um Matrixelemente des Hamiltonoperators über Determinanten zu berechnen, wobei ja nur die Spinorbitale ermittelt werden müssen, die nicht koinzidieren, sichergestellt werden, daß berücksichtigt wird, ob sich die aktuelle Indexpaarung zur Standardpaarung gemäß der ersten oder der zweiten Zeile von Gl.67 verhält.

Ein platzsparendes Speichern der Integralwerte wäre bei Adaption des für den reellen Fall entworfenen Algorithmus gleichbedeutend mit dem Zusammenfassen des Real- und Imaginärteils nach Skalierung zu einem Integerwort, was es jedoch unmöglich macht, alle Integrale gleichzeitig im Kernspeicher zu halten. Andererseits wäre es sehr unökonomisch, jedes Integral bei Bedarf einzeln in den Kernspeicher einzulesen. Ein meines Erachtens tragbarer Kompromiß ist das Zerlegen in 3 Blöcke mit je 40000 Elementen. Die Zugehörigkeit eines bestimmten Integrals zu einem der Blöcke wird durch den Index i bestimmt, wobei für die Indizes der gespeicherten Integralwerte gilt $i \geq j$, $j \geq 1$ und $i \geq k \geq 1$. Die Coulombintegrale ($\langle ij|ij \rangle$) und die Austauschintegrale ($\langle ij|ji \rangle$) jedoch sind separat gespeichert.

Block	i	maximale Zahl an Integralen
1	1-23	38226
2	24-27	33405
3	28-30	36714

Abb. 12 Aufteilen der 4 - Indexintegrale über komplexe MOs auf 3 etwa gleich große Blöcke in Abhängigkeit von dem Wert des Index i

Die in der letzten Spalte der Abbildung angegebenen Werte resultieren daraus, daß sich die Zahl der zu einem bestimmten Index i zu berechnenden Integrale ergibt als

$$\sum_{j=1}^i [j + (i-1)i/2] = i(i-1)i/2 + \sum_{j=1}^i j = i(i^2+1)/2 \quad (68).$$

Die Feldlänge 40000 wurde nur wegen der Übersichtlichkeit gewählt, da natürlich ein Wert von 38226 ausreichend wäre.

Während im reellen Fall die Integralwerte auf ein nur sequentiell zugängliches Band geschrieben werden, müssen die Blöcke komplexer Integrale auf einem 'random access' - Band stehen, das in der Routine MSFILE vorbereitet wird. Das Ausschreiben der Blöcke wurde in der Routine, die die Integralberechnung steuert, in eine zusätzliche übergeordnete Schleife, die bis zu dreimal durchlaufen wird, integriert.

Wie sich die blockweise Aufteilung der Integrale auf ihre spätere Verwendung auswirkt, wurde nicht mehr untersucht. Ich gehe aber davon aus, daß nur bei einigen wenigen Konfigurationenpaarungen von Molekülen mit mehr als 23 Molekülorbitalen für die Berechnung der Hamiltonmatrixelemente über die zugehörigen CSFs mehr als ein

Block an Integralen benötigt wird, um alle dafür erforderlichen 4-Indexintegrale verfügbar zu haben.

Testrechnungen mit Systemen, die von mir bereits in der Diplomarbeit³⁸⁾ verwendet wurden (CH_4 unter Annahme von T-Symmetrie; H_3^+ mit angenommener C_{3h} -Symmetrie), ergaben identische Integralwerte. Des weiteren wurde eine Rechnung mit C_6H_6 als Modell eines Moleküls mit C_{6h} -Symmetrie durchgeführt. Wird das Molekül unter Ausnutzen seiner tatsächlichen Symmetrie D_{6h} berechnet, erfolgt die Symmetrieadaption der Molekülorbitale bezüglich der D_{2h} -Untergruppe, die eine geringere Symmetrie repräsentiert als die C_{6h} -Gruppe. Daher werden im ersten Fall 15847 4-Indexintegrale berechnet, die nicht aus Symmetriegründen als Null erkannt werden, im zweiten dagegen nur 10791.

7.2 Bestimmung der komplexen CSFs für nicht-abelsche Gruppen

Die erste Aufgabe innerhalb der eigentlichen CI-Rechnung, die durch die Verwendung komplexer MOs berührt wird, ist die Überprüfung der MOKEYs einer Konfiguration auf ihr Symmetrieverhalten bezüglich der abelschen (Unter-)Gruppe der molekularen Punktgruppe. Bei der Berechnung von Molekülen, deren Symmetrie durch Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen beschrieben wird, genügt es für den Symmetrietest eines MOKEYs die in ihm einfach besetzten Orbitale zu benutzen, da alle doppelt besetzten Orbitale in der abelschen (Unter-)Gruppe einen totalsymmetrischen Bei-

trag liefern. Dies gilt für Punktgruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen nicht mehr, sondern es treten bei Molekülen entsprechender Symmetrie energetisch entartete Orbitale auf, deren Charaktere zueinander komplex konjugiert sind. Damit kann hier für die Symmetrieüberprüfung eines MOKEYs nur noch auf die Benutzung vollständig besetzter Orbitalsätze verzichtet werden. Weiterhin muß jedoch für die Konstruktion von Determinanten und daraus Multiplettfunktionen richtigen Spinverhaltens zu einem symmetriengeprüften MOKEY das Besetzungsmuster der einzelnen Orbitale bekannt sein. Die aus diesen Überlegungen resultierenden Ergänzungen und Modifikationen wurden erfolgreich in das Programm implementiert.

Um Systeme unter voller Symmetrienausnutzung berechnen zu können, die durch die nicht-abelschen Punktgruppen T und T_h beschrieben werden, mußte die Konstruktion von CSFs gemäß Gl.12 (S.8) neu konzipiert werden. Die Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators R , der in diesen Fällen eine C_2 -Achse bzw. σ_h -Ebene ist, in der Basis der Multiplettfunktionen einer Konfiguration ist i.a. hermitesch und nicht reell und erfordert daher für das Ermitteln der Eigenvektoren zum vorgegebenen Eigenwert andere Algorithmen als im Fall von Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen. Diese Algorithmen sind in den in EISPACK⁴³⁾ angebotenen Routinen HTRID3 und HTRIB3 verwirklicht, die als Resultat die komplexen Eigenvektoren auf 2 Matrizen nach Real- und Imaginärteil aufgeschlüsselt liefern.

Die Form, in der die hermitesche Matrix A zur Verfügung stehen muß, ist eine reelle Matrix D , für die gilt : die Diagonale enthält die

notwendigerweise reellen Diagonalelemente $A(i,i)$; der Realteil eines Matricelementes $A(i,j)$ mit $i \neq j$ wird als $D(i,j)$ gespeichert, sein Imaginärteil als $D(j,i)$.

Bei der Berechnung der Matricelemente von $\mathbf{R}$ gemäß

$$\langle \psi_i | \mathbf{R} | \psi_j \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} U_{\mu i}^* U_{\nu j} \langle \Delta_{\mu} | \mathbf{R} | \Delta_{\nu} \rangle \quad (69)$$

ist zu berücksichtigen, daß in Fällen, in denen ψ_i und ψ_j auf demselben Determinantensatz basieren, nicht mehr gilt

$$\langle \Delta_{\mu} | \mathbf{R} | \Delta_{\nu} \rangle = \langle \Delta_{\nu} | \mathbf{R} | \Delta_{\mu} \rangle \quad (70),$$

sondern

$$\langle \Delta_{\mu} | \mathbf{R} | \Delta_{\nu} \rangle = \langle \Delta_{\nu} | \mathbf{R} | \Delta_{\mu} \rangle^* \quad (71).$$

Dagegen sind die U -Koeffizienten in Gl 69 weiterhin reell, so daß dadurch keine zusätzlichen Komplikationen auftreten.

Nach den erforderlichen Eingriffen im Programm, die neben den obigen Aspekten auch noch die Expansion der CSF-Koeffizienten aus der Multipllettbasis in die Determinantenbasis betrafen, wurden volle CI-Rechnungen für CH_4^{2+} als Modell eines Moleküls mit T -Symmetrie durchgeführt mit den Spezifikationen A/A bzw. E_-/T als Symmetriespezies des gewünschten Zustandes in C_3/T . Aufgrund der fehlenden Algorithmen für die weitere CI-Rechnung konnten diese Testläufe natürlich auf keinen Fall über die CSF-Generierung hinausgehen. Eine Überprüfung per Hand an der zweiten CSF der zweiten Konfiguration des E_-/T -Zustandes ergab für das entsprechende Diagonalelement $\langle \phi | C_2 | \phi \rangle$ mit den auf 5 Dezimalen erhaltenen Elementen

ten der Matrix von C_2 in der entsprechenden Determinantenbasis und den auf 4 Dezimalen ausgedruckten Expansionskoeffizienten C der CSFs in diese Determinantenbasis einen Wert von $-.3333(87)$, während der vorzugebende Eigenwert laut Buenker und Peyerimhoff¹⁰⁾ hierfür $-1/3$ ist.

Die CSF-Generierung konnte jedoch nicht bis zum Abschluß durchgeführt werden, da Variablenüberschreibungen auftraten, die nur durch eine radikale Verkleinerung der Dimensionen gewisser Felder und damit der Größe berechenbarer Systeme zu beheben gewesen wären. Der Entwicklungsstand der reellen SNOSCI-Version ließ es jedoch unsinnig erscheinen, sich mit dem Spezialfall komplexer irreduzibler Repräsentationen zu befassen, bevor eine abschließende Form der reellen Version erreicht war.

8 Zusammenfassung

Die effiziente Berechnung von Matrixelementen eines hermiteschen Operators über Multiplcttfunktionen, die in eine Basis von Slaterdeterminanten expandiert sind, ließ sich in zwei Stufen realisieren :

1. Es wurden mit Hilfe des Gliederungsprinzips der MOKEYs die Multiplikationen mit Null in der Expansion

$$\langle \psi_i | O | \psi_j \rangle = \sum_k \sum_l U_{ki} U_{lj} \langle \Delta_{ki} | O | \Delta_{lj} \rangle$$

ohne expliziten Test vermieden, die auf der Blockstruktur der Matrix U der Eigenvektoren des S^2 -Operators beruhen.

Da MOKEYs mit gleicher Zahl einfach besetzter Orbitale zu identischen Unterblöcken in der U -Matrix führen, wurde der Algorithmus darüberhinaus so konzipiert, daß das Aufstellen der vollen U -Matrix umgangen werden konnte.

Schließlich wurden, um den Speicherplatzbedarf so gering wie möglich zu halten, d.h. um zu vermeiden, daß die Matrix von O in der Determinantenbasis explizit aufgestellt werden muß, die in obiger Gleichung implizit enthaltenen Operationen in einer teilweise invertierten Reihenfolge durchgeführt, nämlich so, daß nicht die Indizes der Multiplcttfunktionen am schnellsten variiert werden, sondern die der Slaterdeterminanten und der Beitrag eines O_{kl} -Elementes zu allen relevanten O_{ij} -Elementen sofort berechnet wird.

2. Unter Ausnutzen des sich auf die von Löwdin formulierte 'turn-over rule' stützenden Formalismus von Davidson wurde ein der

Programmstruktur von SNOSCI (Semiempirical Natural Orbital Selectd Configuration Interaction) angepaßter Algorithmus entwickelt, der die Zahl der Expansionsterme in der Gleichung von Punkt 1 reduziert. Dazu müssen ausgehend von 'principal case' - Determinanten von einem der beiden Determinantensätze nur die linear unabhängigen Determinanten und die aus ihren U - Koeffizienten abgeleiteten B - Koeffizienten verwendet werden.

Beide Prinzipien konnten sowohl auf die Berechnung der CSFs von Molekülen nicht - abelscher Symmetrie als auch der CI - Matrix von Molekülen abelscher Symmetrie angewendet werden.

Der zeitliche Nettonutzeffekt der 'turn - over rule', der sich aus der Zeitersparnis durch die Reduktion der Zahl der in der Determinantenbasis zu berechnenden Matrixelemente auf der Haben - Seite und dem Zeitverlust durch die Zunahme an organisatorischen Manipulationen auf der Soll - Seite ergibt, war erwartungsgemäß für Systeme niedriger Multiplizität am größten. Dies beruht darauf, daß sich mit zunehmendem Eigenwert von S_z die Zahl der möglichen Determinanten und die der darunter linear unabhängigen Determinanten immer mehr angleicht und damit die Zahl der zu berechnenden Matrixelemente durch Anwendung der 'turn - over rule' nicht mehr stark reduziert wird.

Da es die Philosophie von SNOSCI ist, die räumliche Symmetrie des zu berechnenden Systems voll für das Ausblocken der CI - Matrix zu verwenden und darum echte CSFs zu konstruieren, war ein direkter Einsatz der 'turn - over rule', die nur für S^2 - Eigenfunktionen formuliert ist, bei der Berechnung von Hamiltonmatrixelementen über die

CSFs eines Moleküls nicht – abelscher Symmetrie nicht möglich. Über die Expansion der CSFs in eine Basis von Multiplettfunktionen eröffnete sich dennoch ein Weg, die 'turn – over rule' anzuwenden. Nach der Implementierung des dazu entwickelten Algorithmus konnte jedoch nur für drei Systeme (Singulettzustände, keine CSF – Selektion) ein Nettozeitgewinn beobachtet werden.

Der Einbau der 'turn – over rule' sowohl zur Berechnung der CI – Matrix von Molekülen abelscher als auch nicht – abelscher Symmetrie führte notwendigerweise zur Konzeption zweier getrennter Versionen des Programms SNOSCI, da der Algorithmus für abelsche Punktgruppen aus zwei Gründen nicht als Spezialfall in dem für nicht – abelsche Punktgruppen enthalten ist :

1. Im Fall der Selektion einzelner CSFs nach ihrem störungstheoretisch abgeschätzten Beitrag zur Energiedepression werden für abelsche Punktgruppen einzelne Spalten der Expansionskoeffizienten für Multiplettfunktionen in der Determinantenbasis eliminiert, während diese bei nicht – abelschen Punktgruppen weiterhin alle benötigt werden. Dagegen werden hier die Expansionskoeffizienten der nicht selektierten CFSs in der Multiplettbasis gelöscht.
2. Die in Abb.11 (S.79) vorgestellte Schleifenstruktur, mit der die Beiträge eines Matricelements H_{vw} über Determinanten zu allen relevanten Matricelementen H_{ab} über CSFs ermittelt werden, würde im Fall abelscher Punktgruppen – dort sind die Multiplettfunktionen ja bereits die CSFs – zu völlig unsinnigen H_{ab} – Werten führen.

Weiterhin wurde für Punktgruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen ein vorläufiger Algorithmus zur Berechnung und Speicherung der 4-Indexintegrale über komplexe MOs und zur Ermittlung der i.a. komplexen CSFs entwickelt.

9 **Literatur**

- 1) W. Heisenberg, *Z. Phys.* 33, 879 (1925).
- 2) E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79, 361, 489 (1926).
- 3) E.A. Hylleraas, *Z. Phys.* 48, 469 (1928).
- 4) C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- 5) a) D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 89, 111, 426 (1927/
1928).
b) V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930).
c) J.C. Slater, *Phys. Rev.* 35, 210 (1930).
- 6) S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A* 200, 542 (1950).
- 7) a) I. Shavitt, *Methods in Computational Physics* 2, 1, Academic
Press, New York (1963).
b) R.M. Stevens, *J. Chem. Phys.* 55, 1725 (1971).
- 8) W. Pauli, *Z. Phys.* 31, 765 (1925).
- 9) R. McWeeny und B.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum
Mechanics*, Academic Press, London (1969), S.61 – 75.
- 10) R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta* 12,
183 (1968).
- 11) R.G. Parr, *The Quantum Theory of Molecular Electronic
Structure*, Benjamin, Reading (1963), S.23 – 27.
- 12) a) L. Brillouin, *Les Champs 'Self-Consistent' de Hartree et de
Fock* (Actualités sci. et ind. No.159), Hermann & Cie., Paris
(1934).
b) R.K. Nesbet, *Proc. Roy. Soc. A* 230, 312 (1955).
- 13) a) F. Grimaldi, A. Lecourt und C. Moser, *Int. J. Quantum
Chem. Symp.* 1, 153 (1967).
b) C.F. Bender und E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 49, 4222

(1968).

- 14) a) Z. Gershgorin und I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem.* 2, 751 (1968).
b) I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory* (H.F. Schaefer III Hrsg.), Plenum, New York (1977), S.262 - 266.
- 15) a) A.R. Gregory, *Chem. Phys. Lett.* 11, 271 (1971); *J. Chem. Phys.* 60, 1680 (1974).
b) A.R. Gregory und M.N. Paddon - Row, *Chem. Phys. Lett.* 12, 552 (1972).
- 16) a) M. Hackmeyer und J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* 51, 5584 (1969); *J. Chem. Phys.* 54, 3739 (1971).
b) P.S. Bagus, B. Liu, A.D. McLean und M. Yoshimine, in *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids* (F. Herman, A.D. McLean und R.K. Nesbet, Hrsg.), Plenum, New York (1973), S.87 - 115.
- c) L.R. Kahn, P.J. Hay und I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 61, 3530 (1974).
- d) R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta* 35, 33 (1974).
- e) R.C. Raffanetti, K. Hsu und I. Shavitt, *Theoret. Chim. Acta* 45, 33 (1977).
- 17) a) O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* 36, 706 (1962).
b) P. Saxe, D.J. Fox, H.F. Schaefer III und N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* 77, 5584 (1982).
- 18) E.R. Davidson und D.W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* 52, 403 (1977).
- 19) W. Butscher, S. - K. Shih, R.J. Buenker und S.D. Peyerim-

hoff, *Chem. Phys. Lett.* 52, 457 (1977).

- 20) a) P. - O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 1474, 1490, 1509 (1955).
b) P. - O. Löwdin und H. Shull, *Phys. Rev.* 101, 1730 (1956).
c) R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* 32, 335 (1960).
d) E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 37, 577 (1962); *Adv. Quantum Chem.* 6, 235 (1972).

Review - Artikel :

- e) W.A. Bingel und W. Kutzelnigg, *Adv. Quantum Chem.* 5, 201 (1970).
f) E.R. Davidson, *Rev. Mod. Phys.* 44, 451 (1972).
g) E.R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1976).
- 21) A.J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.* 35, 668 (1963).
- 22) a) P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 59, 2468 (1973).
b) A.K.Q. Siu und E.F. Hayes, *J. Chem. Phys.* 61, 37 (1974).
c) R.M. Stevens, *J. Chem. Phys.* 61, 2086 (1974).
d) I. Shavitt, B.J. Rosenberg und S. Palalikit, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 10, 33 (1976).
- 23) a) C. Edmiston und M. Krauss, *J. Chem. Phys.* 45, 1833 (1966).
b) P. Claverie, S. Diner und J.P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.* 1, 751 (1967).
c) W.P. Reinhardt und J.D. Doll, *J. Chem. Phys.* 50, 2767 (1969).
d) P.S. Bagus, B. Liu, A.D. McLean und M. Yoshimine, in *Wave Mechanics the First Fifty Years* (W.C. Price, S.S. Chisick und T. Ravensdale, Hrsg.), Butterworth & Co., London (1973), S.99 - 118.

- 24) a) C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 32, 179 (1960).
b) W.A. Goddard III und R.C. Ladner, *J. Chem. Phys.* 51, 1073 (1969); *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6750 (1971).
c) W.J. Hunt, W.A. Goddard III und T.H. Dunning, *Chem. Phys. Lett.* 6, 147 (1970).
d) W.J. Hunt, P.J. Hay und W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* 57, 738 (1972).
- 25) R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 43, 311 (1965).
- 26) a) I. Shavitt, *J. Comput. Phys.* 6, 124 (1970).
b) I. Shavitt, C.F. Bender, A. Pipano und R.P. Hosteny, *J. Comput. Phys.* 11, 90 (1973).
c) S. Falk, *Z. Angew. Math. Mech.* 53, 73 (1973).
- 27) I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory* (H.F. Schaefer III Hrsg.), Plenum, New York (1977), S.220.
- 28) a) B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 15, 153 (1972).
b) B.O. Roos und P.E.M. Siegbahn, in *Methods of Electronic Structure Theory* (H.F. Schaefer III Hrsg.), Plenum, New York (1977), S.277 - 318; *Int. J. Quantum Chem.* 17, 485 (1980).
c) R.F. Hausman und C.F. Bender, in *Methods of Electronic Structure Theory* (H.F. Schaefer III Hrsg.), Plenum, New York (1977), S.319 - 338.
- 29) a) J. Patera, *J. Chem. Phys.* 56, 1400 (1972).
b) W.G. Harter, *Phys. Rev. A* 8, 2819 (1973).
c) F.A. Matsen, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 8, 379 (1974).
d) W.G. Harter und C.W. Patterson, *Phys. Rev. A* 13, 1067 (1976); 15, 2372 (1977).

- e) J. Paldus, *J. Chem. Phys.* 61, 5321 (1974); *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 9, 165 (1975); *Phys. Rev. A* 14, 1620 (1976); in *Theoretical Chemistry : Advances and Perspectives*, Band 2 (H. Eyring und D.J. Henderson, Hrsg.), Academic Press, New York (1976), S.131 – 290.
- f) I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 11, 131 (1977).
- 30) a) I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 12, 5 (1978); *Chem. Phys. Lett.* 63, 421 (1979); *Lect. Notes Chem.* 22, 51 (1981).
- b) B.R. Brooks und H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 70, 5092 (1979).
- c) P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* 70, 5391 (1979); *J. Chem. Phys.* 72, 1647 (1980); *Int. J. Quantum Chem.* 18, 1229 (1980); *Lect. Notes Chem.* 22, 119 (1981); *Chem. Phys. Lett.* 109, 417 (1984).
- 31) a) P. – O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* 32, 328 (1960); 36, 966 (1964).
- b) F.A. Matsen, *Adv. Quantum Chem.* 1, 59 (1964).
- c) R. Pauncz, *Alternant Molecular Orbital Method*, Saunders, Philadelphia (1967), S.14 – 19.
- d) F.E. Harris, *Adv. Quantum Chem.* 3, 61 (1967).
- e) K. Ruedenberg und R.D. Poshusta, *Adv. Quantum Chem.* 6, 268 (1972).
- 32) a) J.H. Wilkinson und C. Reinsch, *Linear Algebra (Handbook for Automatic Computation*, Band II), Springer, New York (1971).
- b) J.H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem*, Oxford U.P., London (1965).

- c) H.R. Schwarz, H. Rutishauser und E. Stiefel, *Numerik symmetrischer Matrizen (Leitfäden der angewandten Mathematik und Mechanik, Band 11, 2.Aufl.)*, Teubner, Stuttgart (1972), S.126 – 146.
- d) J.H. Wilkinson, *Comput. J.* 3, 23 (1960).
- 33) J.H. Wilkinson, *Comput. J.* 1, 90 (1958).
- 34) a) T. Wecker, Dissertation, Universität München, 1983.
b) H. Matuszczyk, geplante Dissertation, Universität München.
- 35) I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory* (H.F. Schaefer III Hrsg.), Plenum, New York (1977), S.199.
- 36) P. – O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* 34, 520 (1962).
- 37) E.R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* 8, 83 (1974).
- 38) E. Mende, Diplomarbeit, Universität München, 1981.
- 39) T. Wecker, Diplomarbeit, Universität München, 1978.
- 40) a) R.K. Nesbet, *J. Math. Phys.* 2, 701 (1961).
b) J. Kouba und Y. Öhrn, *J. Chem. Phys.* 52, 5387 (1970).
c) A. Bunge, *J. Chem. Phys.* 53, 20 (1970).
d) B.R. Brooks und H.F. Schaefer III, *Int. J. Quantum Chem.* 14, 603 (1978).
- 41) I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory* (H.F. Schaefer III Hrsg.), Plenum, New York (1977), S.213.
- 42) a) R. Pauncz, *Alternant Molecular Orbital Method*, Saunders, Philadelphia (1967), S.30.
b) F.E. Harris, in *Energy, Structure, and Reactivity* (D.W. Smith und W.B. McRae, Hrsg.), Wiley, New York (1973), S.121 – 122.
- 43) a) B.S. Garbow, *Comput. Phys. Commun.* 7, 179 (1974).

- b) B.T. Smith, J.M. Boyle, J.J. Dongarra, B.S. Garbow, Y. Ikebe, V.C. Klema und C.B. Moler in *Lecture Notes in Computer Science*, Band 6 : Matrix Eigensystem Routines EISPACK Guide (G. Goos und J. Hartmanis, Hrsg.), Springer, New York (1976).

Lebenslauf

Elisabeth Maria Weber, geb. Mende

geboren	20.7.1957 in München
Bekenntnis	röm. – kath.
Eltern	Rupert W. Mende, Elektroingenieur, und Gertrud Mende, geb. Strack, Sekretärin
Ausbildung	Sept. 1963 Eintritt in die Volksschule Sept. 1967 Übertritt ans Gymnasium Mai 1976 Abitur Nov. 1976 Aufnahme des Chemiestudiums an der LMU München Mai 1979 Ablegen des Vordiplomexamens Febr. 1981 Mündliches Hauptdiplomexamen Nov. 1981 Abschluß der Diplomarbeit Während der gesamten Studienzeit erhielt ich ein Stipendium nach dem Bayer. Begabtenförderungs- gesetz
Beruf	Von Dez. 1981 bis Nov.1985 Assistententätigkeit am Institut für Organische Chemie der Universität München
Familienstand	Seit 30.11.81 verheiratet mit Dr.Siegfried Weber, Diplomchemiker

